

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-034476

(43)Date of publication of application : 02.02.2000

(51)Int.Cl.

C09K 11/06

C08G 61/02

H05B 33/14

(21)Application number : 11-066740

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 12.03.1999

(72)Inventor : NOGUCHI MASANOBU

OSADA TAKENORI

ONISHI TOSHIHIRO

(30)Priority

Priority number : 10128708 Priority date : 12.05.1998 Priority country : JP

(54) ORGANIC FLUORESCENT MATERIAL AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a solvent soluble organic fluorescent material having short wave, especially strong blue to green fluorescence, which is excellent in heat resistance, and a polymeric fluorescent substance and an electroluminescent element having excellent properties, which can readily be formed by a coating method using the polymeric fluorescent substance.

SOLUTION: This polymeric fluorescent substance has fluorescence in the solid state and a number average molecular weight of 103-107 in terms of polystyrene and contains at least one type of repeating units represented by the formula: Ar1-Ar2 (wherein Ar1 and Ar2 are each a group having two links taken together with the adjacent groups to form a carbon-carbon bond, respectively, which is an aromatic compound group having a 6-22 carbon atoms to participate in the formation of conjugated bonds or the like and, at the same time, a group in which the number of atoms present in succession in the shortest course between the carbon atoms having two links in the chemical structural formula of respective groups is either 1, 3 or 5) with a ratio of the number of the repeating units represented by the formula to the total number of repeating units of 2-100%. The organic electroluminescent element contains the polymeric fluorescent substance.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.11.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-34476

(P2000-34476A)

(43) 公開日 平成12年2月2日(2000.2.2)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 9 K 11/06	6 8 0	C 0 9 K 11/06	6 8 0
C 0 8 G 61/02		C 0 8 G 61/02	
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願平11-66740

(22) 出願日 平成11年3月12日(1999.3.12)

(31) 優先権主張番号 特願平10-128708

(32) 優先日 平成10年5月12日(1998.5.12)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 野口 公信

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
会社内

(72) 発明者 長田 剛規

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
会社内

(72) 発明者 大西 敏博

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
会社内

(74) 代理人 100093285

弁理士 久保山 隆 (外1名)

(54) 【発明の名称】 有機蛍光材料および有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】

【課題】短波長の、特に青色から緑色の強い蛍光を有し、耐熱性に優れた溶媒可溶性の有機蛍光材料および高分子蛍光体ならびにそれを用いて塗布法により容易に作成できる優れた特性を有する有機エレクトロルミネッセンス素子を提供する。

【解決手段】〔1〕固体状態で蛍光を有し、ポリスチレン換算の数平均分子量が $10^3 \sim 10^7$ であり、下記式

(1) で表わされる繰り返し単位を1種類以上含み、式(1)で示される繰り返し単位が、繰り返し単位数で全体の2~100%含まれる高分子蛍光体。

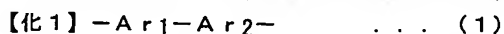
【化1】 $-Ar_1-Ar_2-$. . . (1)

〔 Ar_1 、 Ar_2 は、隣接する基と炭素-炭素結合を形成する2本の結合手を有する基であり、共役結合に関与する炭素数が6~22の芳香族化合物基等であり、それぞれの基の化学構造式において2本の結合手を有する炭素原子の間で最短の経路に連続して存在する原子の個数が1、3または5のいずれかである基。〕

〔2〕前記高分子蛍光体を含む有機エレクトロルミネッセンス素子。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】固体状態で蛍光を有し、ポリスチレン換算の数平均分子量が $10^3 \sim 10^7$ であり、下記式 (1) で表わされる繰り返し単位を 1 種類以上含み、式 (1) で示される繰り返し単位が、繰り返し単位数で全体の 2 ～ 100% 含まれることを特徴とする高分子蛍光体。

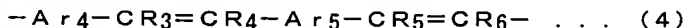


【ここで、 Ar_1 および Ar_2 は、それぞれ隣接する基と炭素-炭素結合を形成する 2 本の結合手を有する基であり、共役結合に関与する炭素数が 6 ～ 22 の芳香族化合物基またはヘテロ原子を含有する炭素数 4 ～ 20 の六員環以上の複素環化合物基であり、それぞれの基の化学構造式において 2 本の結合手を有する炭素原子の間で最短の経路に連続して存在する原子の個数が 1、3 または 5 のいずれかであるものから独立に選ばれる。】

【請求項 2】請求項 1 記載の式 (1) で表わされる繰り返し単位が、式 (2) で示されるビニレン基を介して、隣接する基と結合していることを特徴とする請求項 1 記載の高分子蛍光体。



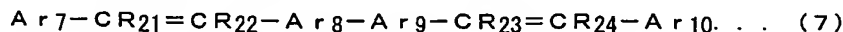
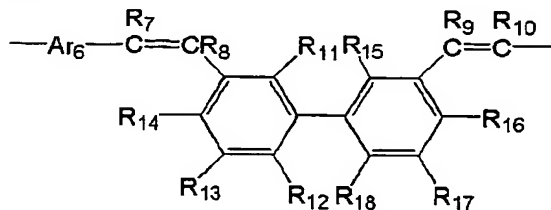
【ここで、 R_1 および R_2 は、それぞれ独立に、水素、シアノ基、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、アルコキシ基およびアルキルチオ基；炭素数 6 ～ 20 のアリール基および



【ここで、 Ar_4 は、請求項 3 記載の式 (3) で示される基と同じ基を示す。 Ar_5 は、請求項 1 記載の式 (1) で示される繰り返し単位と同じ繰り返し単位を示す。 $\text{R}_3 \sim \text{R}_6$ は、それぞれ独立に、水素、シアノ基、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、アルコキシ基およびアルキルチオ基；炭素数 6 ～ 20 のアリール基およびアリールオキシ基；ならびに炭素数 4 ～ 20 の複素環化合物基からなる群から選ばれる基を示す。

【請求項 6】固体状態で可視の蛍光を有し、ポリスチレン換算の数平均分子量が $10^3 \sim 10^7$ である高分子蛍光体において、下記式 (5) で示される繰り返し単位を 1 種類以上含み、かつそれらの繰り返し単位の合計が全繰り返し単位の 10 モル% 以上 100 モル% 以下であることを特徴とする高分子蛍光体。

【化 5】



【ここで、 Ar_7 および Ar_{10} は、それぞれ独立に、共役結合に関与する炭素数が 4 ～ 20 のアリール基、または一官能の複素環化合物基を示す。 $\text{R}_{21} \sim \text{R}_{24}$ は、それぞれ独立に、水素、シアノ基、炭素数 1 ～ 20 のアルキ

びアリールオキシ基；ならびに炭素数 4 ～ 20 の複素環化合物基からなる群から選ばれる基を示す。】

【請求項 3】請求項 1 記載の式 (1) で表わされる繰り返し単位以外に、下記式 (3) で表わされる繰り返し単位を 1 種類以上含み、式 (1) で示される繰り返し単位が、繰り返し単位数で全体の 2 ～ 50% 含まれることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の高分子蛍光体。



【ここで、 Ar_3 は、隣接する基と炭素-炭素結合を形成する 2 本の結合手を有する基であり、共役結合に関与する炭素数が 6 ～ 22 の芳香族化合物基またはヘテロ原子を含有する炭素数 4 ～ 20 の複素環化合物基で示される群から選ばれる基である。】

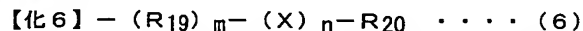
【請求項 4】請求項 3 記載の式 (3) で表わされる繰り返し単位が、請求項 1 記載の式 (2) で示されるビニレン基を介して隣接する基と結合していることを特徴とする請求項 3 記載の高分子蛍光体。

【請求項 5】固体状態で蛍光を有し、ポリスチレン換算の数平均分子量が $10^3 \sim 10^7$ であり、下記式 (4) で表わされる繰り返し単位を 1 種類以上含み、式 (4) で示される繰り返し単位が、繰り返し単位数で全体の 4 ～ 100% 含まれることを特徴とする高分子蛍光体。

【化 4】



【ここで、 Ar_6 は、共役結合に関与する炭素原子数が 4 個以上 20 個以下からなるアリール基または複素環化合物基を示す。 $\text{R}_7 \sim \text{R}_{10}$ は、それぞれ独立に、水素、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、炭素数 6 ～ 20 のアリール基、炭素数 4 ～ 20 の複素環化合物基およびシアノ基からなる群から選ばれる基を示す。 $\text{R}_{11} \sim \text{R}_{18}$ は、それぞれ独立に、水素または下記式 (6) で示される置換基を示す。



【ここで、 R_{19} は、炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基を示す。 R_{20} は、炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基、共役結合に関与する炭素原子数が 4 ～ 20 のアリール基および複素環化合物基、ならびに環を構成する炭素原子数が 6 ～ 20 の脂肪族環状炭化水素基からなる群から選ばれる基である。 X は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-$ および $-\text{O}-\text{CO}-$ からなる群から選ばれる基を示す。 m および n は、それぞれ独立に 0 または 1 である。】

【請求項 7】固体状態で蛍光を有し、下記式 (7) で表わされる構造を含むことを特徴とする有機蛍光材料。

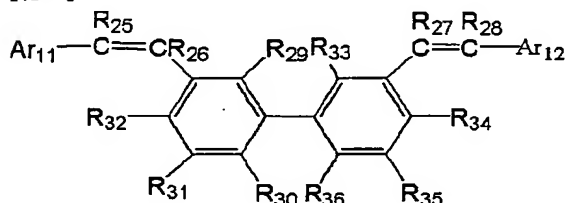
【化 7】

ル基、アルコキシ基およびアルキルチオ基；炭素数 6 ～ 20 のアリール基およびアリールオキシ基；ならびに炭素数 4 ～ 20 の複素環化合物基からなる群から選ばれる基を示す。 Ar_8 および Ar_9 は、それぞれ独立に、隣接

する基と炭素-炭素結合を形成する2個の結合手を有する基であり、共役結合に関与する炭素数6~22の芳香族化合物基、またはヘテロ原子を含有する炭素数4~20の六員環以上の複素環化合物基から選ばれ、それぞれ基の化学構造式において2本の結合手を有する炭素原子の間で最短の経路に連続して存在する原子の個数が1、3または5のいずれかであるものを示す。]

【請求項8】固体状態で可視の蛍光を有し、下記式(8)で示される有機蛍光材料。

【化8】



..... (8)

【ここで、Ar11、Ar12は、共役結合に関与する炭素原子数が4個以上20個以下からなるアリール基または複素環化合物基を示す。R25~R28は、それぞれ独立に水素、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数4~20の複素環化合物基およびシアノ基からなる群から選ばれる基を示す。R29~R36は、水素または請求項6記載の式(6)で示される置換基を示す]

【請求項9】少なくとも一方が透明または半透明である一対の陽極および陰極からなる電極間に、少なくとも発光層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該発光層が請求項1、2、3、4、5もしくは6記載の高分子蛍光体から選ばれる1種類以上の高分子蛍光体および/または請求項7もしくは8記載の有機蛍光材料を含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項10】少なくとも一方が透明または半透明である一対の陽極および陰極からなる電極間に、少なくとも発光層および正孔輸送層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該発光層および/または正孔輸送層が請求項1、2、3、4、5もしくは6記載の高分子蛍光体から選ばれる1種類以上の高分子蛍光体および/または請求項7もしくは8記載の有機蛍光材料を含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項11】陽極と発光層との間に、該発光層に隣接して正孔輸送性化合物を含む層を設けたことを特徴とする請求項10記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項12】少なくとも一方が透明または半透明である一対の陽極および陰極からなる電極間に、少なくとも発光層および電子輸送層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該発光層および/または電子輸送層が請求項1、2、3、4、5もしくは6記載の高分子

子蛍光体から選ばれる1種類以上の高分子蛍光体および/または請求項7もしくは8記載の有機蛍光材料を含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項13】陰極と発光層との間に、該発光層に隣接して電子輸送性化合物を含む層を設けたことを特徴とする請求項12記載の有機エレクトロルミネッセンス素子

【請求項14】少なくとも一方が透明または半透明である一対の陽極および陰極からなる電極間に、少なくとも正孔輸送層、発光層および電子輸送層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該正孔輸送層、発光層、電子輸送層のうち少なくとも1つの層が請求項1、2、3、4、5もしくは6記載の高分子蛍光体から選ばれる1種類以上の高分子蛍光体および/または請求項7もしくは8記載の有機蛍光材料を含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項15】陰極と発光層との間に、該発光層に隣接して電子輸送性化合物を含む層、および陽極と発光層との間に、該発光層に隣接して正孔輸送性化合物を含む層を設けたことを特徴とする請求項14記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、青~緑色の発光でしかも高い蛍光収率を有する有機蛍光材料や高分子蛍光体、ならびに該有機蛍光材料および/または該高分子蛍光体を用いて作成された有機エレクトロルミネッセンス素子(以下、有機EL素子ということがある。)に関する。

【0002】

【従来の技術】無機蛍光体を発光材料として用いた無機エレクトロルミネッセンス素子(以下、無機EL素子ということがある。)は、例えばバックライトとしての面状光源やフラットパネルディスプレイ等の表示装置に用いられているが、発光させるために高電圧の交流が必要であった。このような無機EL素子の改良の観点から、有機蛍光色素を発光層とし、これと有機電荷輸送化合物とを積層した二層構造を有する素子(特開昭59-194393号公報)や、高分子を発光材料とした素子(WO9013148号公開明細書、特開平3-244630号公報)が報告されている。これら有機材料を用いたエレクトロルミネッセンス素子は、無機EL素子に比べ、低電圧直流駆動、高輝度に加えて多色の発光が容易に得られるという特徴がある。

【0003】これまでに報告されたジスチリル構造を有する有機蛍光材料として、特開平8-239655号公報には、4,4'-ビフェニレン骨格を有するジスチリル化合物が例示されている。また、高分子の発光材料として、WO9013148号公開明細書には、可溶性前駆体を電極上に成膜し、熱処理を行なうことにより共役系高分子に変換されたポリ-p-フェニレンビニレン薄

膜が例示され、特開平3-244630号公報には、それ自身が溶媒に可溶であり、熱処理が不要であるという特徴を有するポリ-2, 5-ジアルコキシ-p-フェニレンビニレン等の共役系高分子が例示されている。さらに、特開平10-36487号公報にはビニレン基を介してフルオレンがフェニレン基と結合されたフルオレン系重合体が、青色のEL発光を示すことが開示されている。

【0004】また、ポリチオフェンでは、3位に嵩高い置換基を導入することで、発光波長を短波長化させる試みも報告されている(シンセティックメタルズ(Synthetic Metals)、71巻、2121頁(1995年))。その他に高分子発光材料として、共役系と非共役系を分子内に含有する高分子蛍光体やビニレン基にシアノ基を導入したポリ-p-フェニレンビニレン誘導体が報告されている[ネイチャー(Nature)第365巻、628頁(1993年)]。共役系と非共役系を分子内に有する高分子蛍光体としては、2, 5-ジメトキシ-p-フェニレンエチレン構造とp-フェニレンビニレンのランダム共重合体[ネイチャー(Nature)第356巻、47頁(1992年)]やフェニレンビニレン構造と脂肪族炭化水素をエーテル結合で連結した高分子[マクロモレキュールズ(Macromolecules)第26巻、1188頁(1993年)]がある。また、特開平3-33183号公報には、p-フェニレン骨格を有するオリゴマーが例示されている。更に、[アドバンスドマテリアルズ(Advanced Materials)第4巻、36頁(1992年)]には、ポリ(p-フェニレン)誘導体が報告されている。

【0005】しかしながら、溶媒に可溶で、強い蛍光を有する、例えば3, 3'-ビフェニレン骨格を持つ誘導体は、知られていない。また、これまで報告された有機EL素子に使用されたポリ(アリーレンビニレン)系高分子蛍光体は、溶媒可溶な中間体を経る場合は、熱処理を加える必要があり、耐熱性の高い基板しか用いることができないという制約があった。また、溶媒可溶な高分子蛍光体を得るためには、主鎖にフレキシブルな繰り返し単位を導入するか、溶媒と親和性の高いフレキシブルな側鎖を導入する必要があり、高温にすると高分子蛍光体が軟化しやすいために素子の耐熱性が低くなるという問題点があった。

【0006】また、発光色が青色の高分子蛍光体を得るためには、主鎖に脂肪族炭化水素基などの非共役な結合を有する基を導入する必要があり、合成工程が複雑になるという問題点があった。また、ビニレン基で芳香族化合物基が交互に結合した高分子において、核置換基の電子的な作用で長波長化する試みがあるが、主鎖に特定の構造の芳香族環を導入することにより、蛍光波長を短波長化し、しかも、蛍光の量子収率を増大させる化合物は

知られていない。このように、蛍光の量子収率や有機EL素子の発光効率が高く、しかも熱的にも安定で、合成が容易なポリアリーレンビニレン系発光材料が求められている。

【0007】

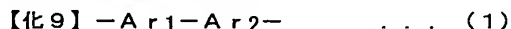
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、短波長の、特に青色から緑色の強い蛍光を有し、耐熱性に優れた溶媒可溶性の有機蛍光材料および高分子蛍光体ならびにそれを用いて塗布法により容易に作成できる優れた特性を有する有機EL素子を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、このような事情をみて、発光色が短波長の、青色～緑色の有機蛍光材料および/または高分子蛍光体を発光層として用いた有機EL素子の発光効率、耐熱性および素子寿命を向上させるために鋭意検討した結果、特定の結合位置のビアリーレン骨格を有するジスチリル誘導体、ならびに、分子構造式における主鎖の位置に、特定の構造の芳香族環を有する高分子蛍光体が、強い青色～緑色の蛍光を示し、高い蛍光の量子収率と高い耐熱性を示すこと、ならびに該有機蛍光材料および/または該高分子蛍光体を用いることにより、塗布法で容易に有機EL素子が作成でき、しかもこの有機EL素子は、優れた特性を示すことを見出し、本発明に至った。

【0009】すなわち本発明は、下記〔1〕～〔15〕に係るものである。

〔1〕固体状態で蛍光を有し、ポリスチレン換算の数平均分子量が $10^3 \sim 10^7$ であり、下記式(1)で表わされる繰り返し単位を1種類以上含み、式(1)で示される繰り返し単位が、繰り返し単位数で全体の2～100%含まれる高分子蛍光体。



〔ここで、 Ar_1 および Ar_2 は、それぞれ隣接する基と炭素-炭素結合を形成する2本の結合手を有する基であり、共役結合に関与する炭素数が6～22の芳香族化合物基またはヘテロ原子を含有する炭素数4～20の六員環以上の複素環化合物基であり、それぞれの基の化学構造式において2本の結合手を有する炭素原子の間で最短の経路に連続して存在する原子の個数が1、3または5のいずれかであるものから独立に選ばれる。〕

〔2〕上記〔1〕記載の式(1)で表わされる繰り返し単位が、式(2)で示されるビニレン基を介して、隣接する基と結合している〔1〕記載の高分子蛍光体。

【0010】



〔ここで、 R_1 および R_2 は、それぞれ独立に、水素、シアノ基、炭素数1～20のアルキル基、アルコキシ基およびアルキルチオ基；炭素数6～20のアリール基およびアリールオキシ基；ならびに炭素数4～20の複素環

化合物基からなる群から選ばれる基を示す。]

〔3〕上記〔1〕記載の式(1)で表わされる繰り返し単位以外に、下記式(3)で表わされる繰り返し単位を1種類以上含み、式(1)で示される繰り返し単位が、繰り返し単位数で全体の2~50%含まれる〔1〕または〔2〕記載の高分子蛍光体。

【0011】

〔化11〕 $-Ar_3-$. . . (3)

〔ここで、 Ar_3 は、隣接する基と炭素-炭素結合を形成する2本の結合手を有する基であり、共役結合に関与する炭素数が6~22の芳香族化合物基またはヘテロ原子を含有する炭素数4~20の複素環化合物基で示され

$-Ar_4-CR_3=CR_4-Ar_5-CR_5=CR_6-$. . . (4)

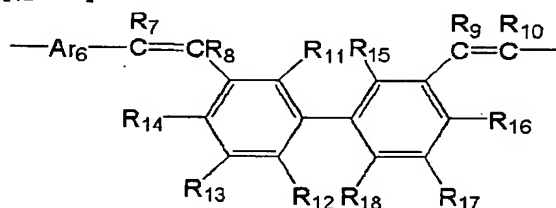
〔ここで、 Ar_4 は、請求項3記載の式(3)で示される基と同じ基を示す。 Ar_5 は、請求項1記載の式

(1)で示される繰り返し単位と同じ繰り返し単位を示す。 $R_3\sim R_6$ は、それぞれ独立に、水素、シアノ基、炭素数1~20のアルキル基、アルコキシ基およびアルキルチオ基；炭素数6~20のアリール基およびアリールオキシ基；ならびに炭素数4~20の複素環化合物基からなる群から選ばれる基を示す。

〔6〕固体状態で可視の蛍光を有し、ポリスチレン換算の数平均分子量が $10^3\sim 10^7$ である高分子蛍光体において、下記式(5)で示される繰り返し単位を1種類以上含み、かつそれらの繰り返し単位の合計が全繰り返し単位の10モル%以上100モル%以下である高分子蛍光体。

【0013】

〔化13〕



. . . (5)

$Ar_7-CR_{21}=CR_{22}-Ar_8-Ar_9-CR_{23}=CR_{24}-Ar_{10}$. . . (7)

〔ここで、 Ar_7 および Ar_{10} は、それぞれ独立に、共役結合に関与する炭素数が4~20のアリール基、または一官能の複素環化合物基を示す。 $R_{21}\sim R_{24}$ は、それぞれ独立に、水素、シアノ基、炭素数1~20のアルキル基、アルコキシ基およびアルキルチオ基；炭素数6~20のアリール基およびアリールオキシ基；ならびに炭素数4~20の複素環化合物基からなる群から選ばれる基を示す。 Ar_8 および Ar_9 は、それぞれ独立に、隣接する基と炭素-炭素結合を形成する2個の結合手を有する基であり、共役結合に関与する炭素数6~22の芳香族化合物基、またはヘテロ原子を含有する炭素数4~20の六員環以上の複素環化合物基から選ばれ、それぞれの化学構造式において2本の結合手を有する炭素原子

る群から選ばれる基である。]

〔4〕上記〔3〕記載の式(3)で表わされる繰り返し単位が、〔1〕記載の式(2)で示されるビニレン基を介して隣接する基と結合している〔3〕記載の高分子蛍光体。

〔5〕固体状態で蛍光を有し、ポリスチレン換算の数平均分子量が $10^3\sim 10^7$ であり、下記式(4)で表わされる繰り返し単位を1種類以上含み、式(4)で示される繰り返し単位が、繰り返し単位数で全体の4~100%含まれる高分子蛍光体。

【0012】

〔化12〕

〔ここで、 Ar_6 は、共役結合に関与する炭素原子数が4個以上20個以下からなるアリーレン基または複素環化合物基を示す。 $R_7\sim R_{10}$ は、それぞれ独立に、水素、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数4~20の複素環化合物基およびシアノ基からなる群から選ばれる基を示す。 $R_{11}\sim R_{18}$ は、それぞれ独立に、水素または下記式(6)で示される置換基を示す。

【0014】

〔化14〕

$-(R_{19})_m-(X)_n-R_{20}$. . . (6)

〔ここで、 R_{19} は、炭素数1~20の炭化水素基を示す。 R_{20} は、炭素数1~20の炭化水素基、共役結合に関与する炭素原子数が4~20のアリール基および複素環化合物基、ならびに環を構成する炭素原子数が6~20の脂肪族環状炭化水素基からなる群から選ばれる基である。 X は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ および $-O-CO-$ からなる群から選ばれる基を示す。 m および n は、それぞれ独立に0または1である。〕

〔7〕固体状態で蛍光を有し、下記式(7)で表わされる構造を含む有機蛍光材料。

【0015】

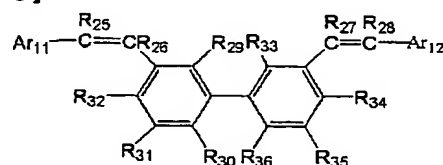
〔化15〕

の間で最短の経路に連続して存在する原子の個数が1、3または5のいずれかであるものを示す。]

〔8〕固体状態で可視の蛍光を有し、下記式(8)で示される有機蛍光材料。

【0016】

〔化16〕



. . . (8)

〔ここで、Ar11、Ar12は、共役結合に関与する炭素原子数が4個以上20個以下からなるアリール基または複素環化合物基を示す。R25～R28は、それぞれ独立に水素、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数4～20の複素環化合物基およびシアノ基からなる群から選ばれる基を示す。R29～R36は、水素または上記〔6〕記載の式(6)で示される置換基を示す〕

〔9〕少なくとも一方が透明または半透明である一対の陽極および陰極からなる電極間に、少なくとも発光層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該発光層が〔1〕、〔2〕、〔3〕、〔4〕、〔5〕もしくは〔6〕記載の高分子蛍光体から選ばれる1種類以上の高分子蛍光体および／または〔7〕もしくは〔8〕記載の有機蛍光材料を含む有機エレクトロルミネッセンス素子。

〔10〕少なくとも一方が透明または半透明である一対の陽極および陰極からなる電極間に、少なくとも発光層および正孔輸送層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該発光層および／または正孔輸送層が〔1〕、〔2〕、〔3〕、〔4〕、〔5〕もしくは〔6〕記載の高分子蛍光体から選ばれる1種類以上の高分子蛍光体および／または〔7〕もしくは〔8〕記載の有機蛍光材料を含む有機エレクトロルミネッセンス素子。

〔11〕陽極と発光層との間に、該発光層に隣接して正孔輸送性化合物を含む層を設けた〔10〕記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

〔12〕少なくとも一方が透明または半透明である一対の陽極および陰極からなる電極間に、少なくとも発光層および電子輸送層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該発光層および／または電子輸送層が〔1〕、〔2〕、〔3〕、〔4〕、〔5〕もしくは〔6〕記載の高分子蛍光体から選ばれる1種類以上の高分子蛍光体および／または〔7〕もしくは〔8〕記載の有機蛍光材料を含む有機エレクトロルミネッセンス素子。

〔13〕陰極と発光層との間に、該発光層に隣接して電子輸送性化合物を含む層を設けた〔12〕記載の有機エレクトロルミネッセンス素子

〔14〕少なくとも一方が透明または半透明である一対の陽極および陰極からなる電極間に、少なくとも正孔輸送層、発光層および電子輸送層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該正孔輸送層、発光層、電子輸送層のうち少なくとも1つの層が〔1〕、

〔2〕、〔3〕、〔4〕、〔5〕もしくは〔6〕記載の高分子蛍光体から選ばれる1種類以上の高分子蛍光体および／または〔7〕もしくは〔8〕記載の有機蛍光材料を含む有機エレクトロルミネッセンス素子。

〔15〕陰極と発光層との間に、該発光層に隣接して電子輸送性化合物を含む層、および陽極と発光層との間に、該発光層に隣接して正孔輸送性化合物を含む層を設けた〔14〕記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明の高分子蛍光体は、固体状態で蛍光を有し、ポリスチレン換算の数平均分子量が $10^3 \sim 10^7$ であり、上記式(1)で表わされる繰返し単位を1種類以上含み、式(1)で示される繰返し単位が、繰返し単位数で全体の2～100%含まれることを特徴とする。

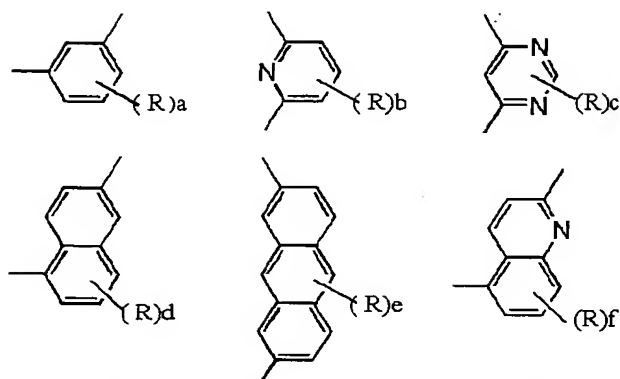
【0018】該式(1)におけるAr1およびAr2としては、それぞれ隣接する基と炭素-炭素結合を形成する2本の結合手を有する基であり、共役結合に関与する炭素数が6～22の芳香族化合物基、またはヘテロ原子を含有する炭素数4～20の六員環以上の複素環化合物基であり、それぞれの基の化学構造式において2本の結合手を有する炭素原子の間で最短の経路に連続して存在する原子の個数が1、3または5のいずれかであるものから独立に選ばれる。

【0019】また、該繰返し単位(1)は、式(2)で示されるビニレン基を介して、隣接する基と結合していることが好ましい。

【0020】具体的には、該Ar1、Ar2としては、それぞれ独立に、下記化17に示す芳香族化合物基もしくはその誘導体基、または、複素環化合物基もしくはその誘導体基が例示される。

【0021】

【化17】



〔ここでRは、上記式(6)で示される置換基またはシアノ基であり、炭素数1～20のアルキル基、アルコキシ基およびアルキルチオ基；炭素数6～18のアリール基およびアリールオキシ基；炭素数4～14の複素環化合物基、ならびにシアノ基からなる群から選ばれた基であることが好ましい。また、a～fは置換基の数を表わし、aは、0から4の整数、bは、0から3の整数、cは、0から2の整数、dは、0から6の整数、eは、0から8の整数、fは、0から5の整数から選ばれた数である。また、置換基の数a～fが複数のときには、当該置換基Rは互いに同一でも異なっても良い。〕

【0022】これらのなかで、1, 3-フェニレン基、2, 5-ナフタレニレン基、2, 6-ピリジンジイル基、2, 5-キノリンジイル基もしくはそれらの核置換誘導体が好ましい。これらのうちから一種類または二種類以上を選ぶことができる。

【0023】該式(2)におけるビニレン基に結合するR₁とR₂としては、それぞれ独立に、水素、シアノ基、炭素数1～20のアルキル基、アルコキシ基およびアルキルチオ基；炭素数6～20のアリール基およびアリールオキシ基；ならびに炭素数4～20の複素環化合物基からなる群から選ばれた基である。炭素数1～20のアルキル基としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基などが挙げられ、メチル基、エチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基が好ましい。アリール基として

は、フェニル基、C₁～C₁₄アルコキシフェニル基(C₁～C₁₄は、炭素数1～14であることを示す。以下も、同様である。)、C₁～C₁₄アルキルフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基などが例示される。複素環化合物基としては、2-ピリジル基、2-キノリル基、チエニル基などが例示される。これらのなかで、水素やシアノ基がさらに好ましい。

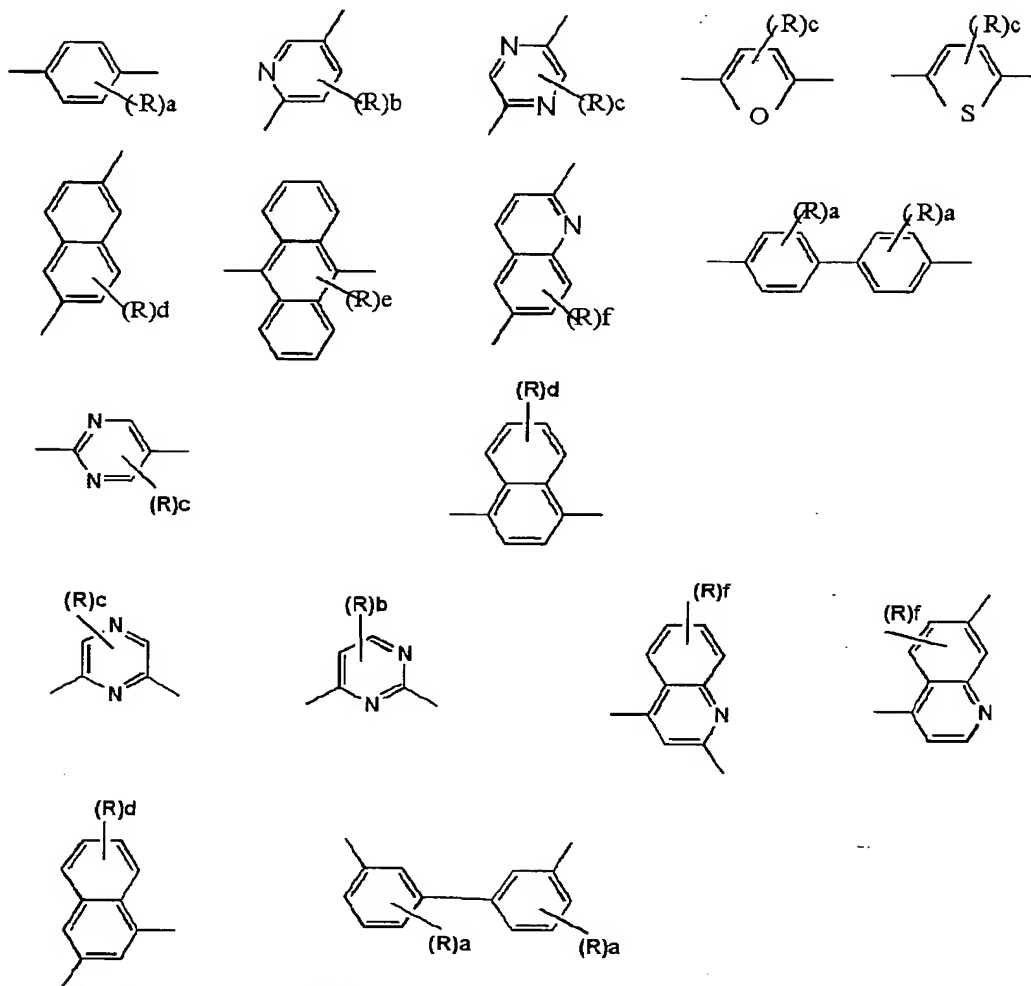
【0024】また、本発明の高分子蛍光体は、固体状態で蛍光を有し、ポリスチレン換算の数平均分子量が10³～10⁷であり、上記式(1)および上記式(3)で表わされる繰り返し単位をそれぞれ1種類以上含み、式(1)で示される繰り返し単位が、繰り返し単位数で全体の2～50%含まれるものであることが好ましい。

【0025】上記式(3)におけるA_{r3}としては、それぞれ隣接する基と炭素-炭素結合を形成する2本の結合手を有する基であり、共役結合に関与する炭素数6～22の芳香族化合物基またはヘテロ原子を含有する炭素数4～20の複素環化合物基で示される群から選ばれる基であり、式(2)で示されるビニレン基を介して隣接する基と結合していることがさらに好ましい。

【0026】具体的には、該A_{r3}としては、上記化17に例示された基、または下記化18に示す芳香族化合物基もしくはその誘導体基、または複素環化合物基もしくはその誘導体基が例示される。

【0027】

【化18】



〔ここでRは、上記式(6)で示される置換基またはシアノ基であり、炭素数1~20のアルキル基、アルコキシ基およびアルキルチオ基；炭素数6~18のアリール基およびアリールオキシ基；炭素数4~14の複素環化合物基；ならびにシアノ基からなる群から選ばれた基であることが好ましい。また、a~fは、置換基の数を表わし、aは、0から4の整数、bは、0から3の整数、cは、0から2の整数、dは、0から6の整数、eは、0から8の整数、fは、0から5の整数から選ばれた数である。また、置換基の数a~fが複数のときには、当該置換基Rは、互いに同一でも異なっても良い。〕

【0028】これらのなかで1, 4-フェニレン基、2, 6-ナフタレニレン基、4, 4'-ビフェニレン基、9, 10-アントリレン基、2, 5-ピリジンジイル基、2, 5-チエニレン基もしくはそれらの核置換誘導体；または1, 3-フェニレン基、2, 5-ナフタレニレン基、3, 3'-ビフェニレン基、2, 6-ピリジンジイル基、2, 6-キノリンジイル基もしくはそれらの誘導体が好ましい。さらに好ましくは1, 4-フェニレン基、2, 5-ピリジンジイル基、2, 5-チエニレン基、4, 4'-ビフェニレン基、3, 3'-

ビフェニレン基、1, 3-フェニレン基、2, 6-ピリジンジイル基、2, 4-キノリンジイル基、またはそれらの誘導体が挙げられる。これらのうちから一種類または二種類以上を選ぶことができる。

【0029】また、本発明の高分子蛍光体は、固体状態で蛍光を有し、ポリスチレン換算の数平均分子量が $10^3 \sim 10^7$ であり、上記式(4)で表わされる繰返し単位を1種類以上含み、式(4)で示される繰返し単位が、繰返し単位数で全体の4~100%含まれるものである。該式(4)におけるAr4は、上記式(3)で示される基と同じ基を示す。また、Ar5は、上記式(1)で示される繰返し単位と同じ繰返し単位を示す。また、式(4)のビニレン基に結合したR3~R6は、それぞれ独立に、水素、シアノ基、炭素数1~20のアルキル基、アルコキシ基およびアルキルチオ基；炭素数6~20のアリール基およびアリールオキシ基；ならびに炭素数4~20の複素環化合物基からなる群から選ばれる基である。具体的には、式(2)のビニレン基に結合したR1やR2と同じ基が例示される。

【0030】該式(1)で示される繰返し単位の合計は、全繰返し単位の2~100モル%であり、繰返し

し単位の構造にもよるが、10～100モル%であることが好ましい。

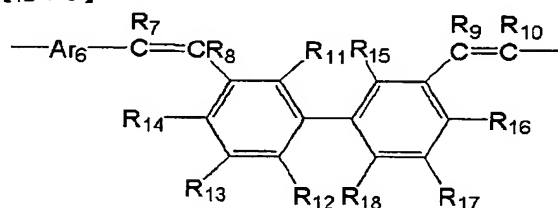
【0031】該式(3)で示される繰り返し単位の合計は、全繰り返し単位の50モル%を超え98モル%未満であることが好ましく、繰り返し単位の構造にもよるが、50モル%を超え90モル%未満であることがさらに好ましい。

【0032】該式(4)で示される繰り返し単位の合計は、全繰り返し単位の4～100モル%であり、繰り返し単位の構造にもよるが、20～100モル%であることがさらに好ましい。

【0033】また、本発明の高分子蛍光体は、固体状態で可視の蛍光を有し、ポリスチレン換算の数平均分子量が 10^3 から 10^7 である高分子蛍光体において、下記式(5)で示される繰り返し単位を1種類以上含み、かつそれらの繰り返し単位の合計が全繰り返し単位の10モル%以上100モル%以下であることを特徴とする。

【0034】

【化19】



..... (5)

【0035】 Ar_6 としては、共役結合に関与する炭素原子数が4個以上20個以下からなるアリーレン基または複素環化合物基を示す。具体的には、上記化17、化18に示す化合物基またはその誘導体基が例示される。 $R_7 \sim R_{10}$ は、それぞれ独立に水素、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数4～20の複素環化合物基およびシアノ基からなる群から選ばれる基を示す。具体的には、式(2)のビニレン基に結合した R_1 や R_2 と同じ基が例示される。また、 $R_{11} \sim R_{18}$ は、水素または上記式(6)で示される置換基を示す。

【0036】本発明に用いる高分子蛍光体の末端基は、特に限定されないが、重合活性基がそのまま残っていると、素子にしたときの発光特性や寿命が低下する可能性があるため、安定な基で保護されていることが好ましい。主鎖の共役構造と連続した共役結合を有しているものがより好ましく、例えば、ビニレン基を介してアリーレン基または複素環化合物基と結合している構造が例示される。具体的には、上記式(7)で示される Ar_7 または Ar_{10} 基と同じ芳香族化合物基またはその誘導体基、およびそれらとビニレン基が結合した基が例示される。

【0037】これらのなかで、フェニル基、1-ナフチル基、9-アントリル基、2-ピリジル基、2-チエニル基、オキサジアゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、4-(N,N-ジフェニルアミノ)フェニル基、1-ピレニル基、2-フルオレニル基、2-キノリル基、4-(9-カルバゾリル)フェニル基、9-フェニル-3-カルバゾリル基、3-ペリレニル基またはそれらの誘導体基が好ましい。さらに好ましくは、1-ナフチル基、9-アントリル基、オキサジアゾリル基、4-(N,N-ジフェニルアミノ)フェニル基、1-ピレニル基、2-フルオレニル基、2-キノリル基、4-(9-カルバゾリル)フェニル基、9-フェニル-3-カルバゾリル基、3-ペリレニル基またはそれらの誘導体基が挙げられ、特に好ましくは1-ナフチル基、9-アントリル基、1-ピレニル基、2-フルオレニル基、3-ペリレニル基が挙げられる。

【0038】本発明の高分子蛍光体の重合度は、分子量がポリスチレン換算で $10^3 \sim 10^7$ であれば特に限定されず、繰り返し構造やその割合によっても変わる。成膜性の点から一般には繰り返し構造の合計数は、好ましくは2～10000、さらに好ましくは3～3000、特に好ましくは4～2000である。ここで、分子量はクロロホルムを溶媒として、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により求めたポリスチレン換算の数平均分子量である。

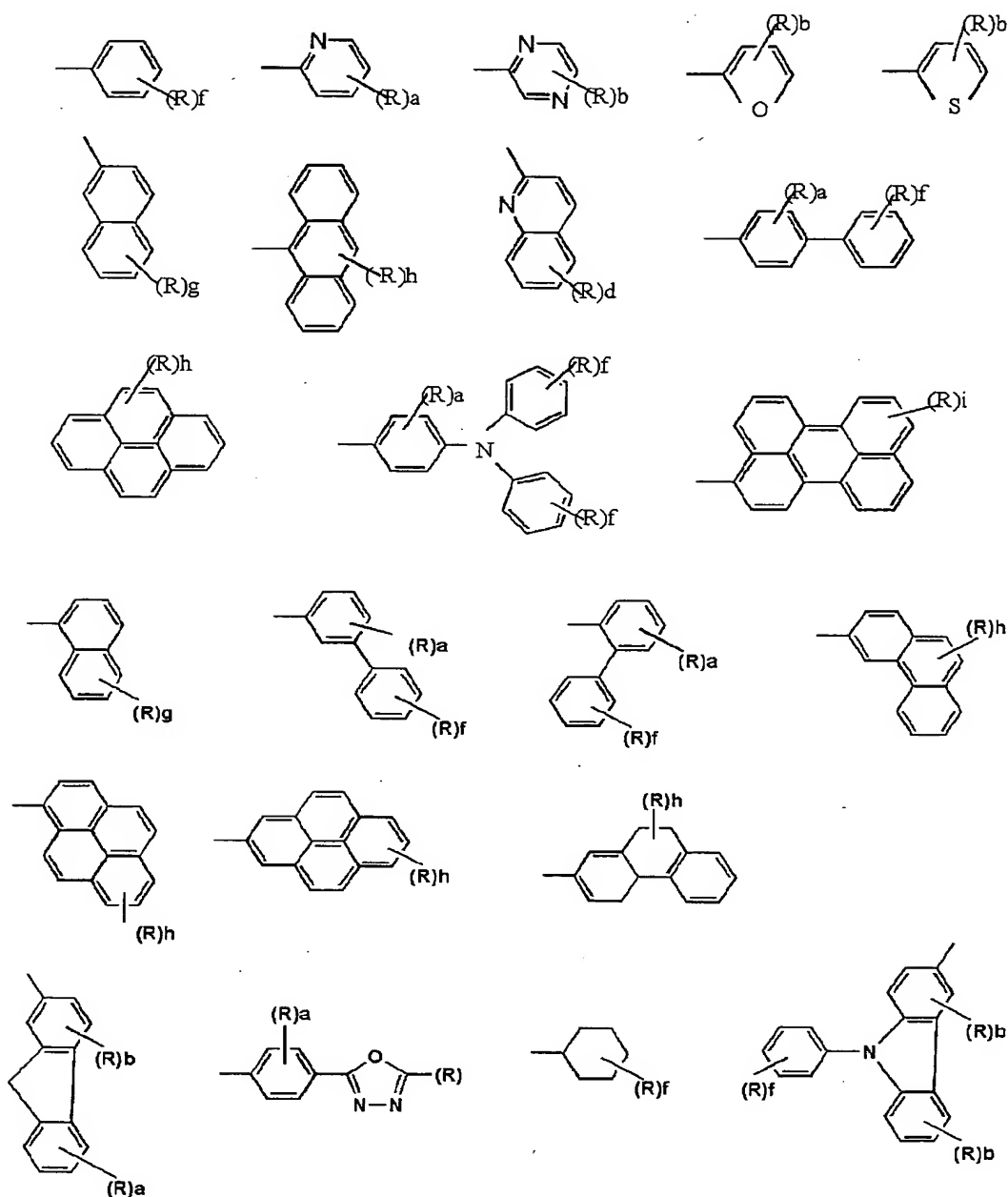
【0039】なお、本発明の高分子蛍光体は、式(1)、(3)、(4)、(5)それぞれで示される繰り返し単位からなる重合体または共重合体であり、共重合体の場合にはランダム、ブロックまたはグラフト共重合体であってもよいし、それらの中間的な構造を有する高分子、例えばブロック性を帯びたランダム共重合体であってもよい。蛍光の量子収率の高い共重合体を得る観点からは完全なランダム共重合体よりブロック性を帯びたランダム共重合体やブロックまたはグラフト共重合体の方が好ましく、主鎖に枝分かれがあり、末端が三つ以上ある場合も含まれる。

【0040】一方、本発明の有機蛍光材料は、固体状態で蛍光を有し、上記式(7)で表わされる構造を含むことを特徴とする。該式(7)における Ar_7 、 Ar_{10} としては、それぞれ独立に、共役結合に関与する炭素数が4～20のアリール基または一官能の複素環化合物基である。

【0041】具体的には、該 Ar_7 、 Ar_{10} としては、それぞれ独立に、下記化20に示す芳香族化合物基もしくはその誘導体基、または、複素環化合物基もしくはその誘導体基が例示される。

【0042】

【化20】



〔ここでRは、上記式(6)で示される置換基またはシアノ基であり、炭素数1~20のアルキル基、アルコキシ基およびアルキルチオ基；炭素数6~18のアリール基およびアリールオキシ基；炭素数4~14の複素環化合物基；ならびにシアノ基からなる群から選ばれた基であることが好ましい。また、a~iは置換基の数を表し、aは、0から4の整数、bは、0から3の整数、dは、0から6の整数、fは、0から5の整数、gは、0から7の整数、hは、0から9の整数、iは、0から11の整数から選ばれた数である。また、置換基の数a~iが複数のときには、当該置換基Rは互いに同一でも異なっても良い。〕

【0043】これらのなかで、フェニル基、1-ナフチル基、9-アントリル基、2-ピリジル基、2-チエニル基、4-(N,N-ジフェニルアミノ)フェニル基、1-ピレニル基、2-キノリル基、4-(9-カルバゾリル)フェニル基、3-ペリレニル基またはそれらの誘導体が好ましい。さらに好ましくは、1-ナフチル基、9-アントリル基、4-(N,N-ジフェニルアミノ)フェニル基、1-ピレニル基、2-フルオレニル基、2-キノリル基、3-ペリレニル基またはそれらの誘導体が挙げられ、特に好ましくは1-ナフチル基、9-アントリル基、1-ピレニル基、2-フルオレニル基、3-ペリレニル基が挙げられる。これらのうちから一種類ま

たは二種類以上を選ぶことができる。

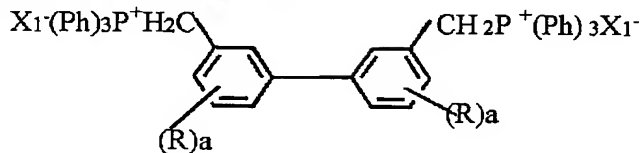
【0044】該式(7)における Ar_8 、 Ar_9 としては、それぞれ独立に、上記式(1)で示される Ar_1 または Ar_2 と同じ基である。

【0045】該式(7)における $R_{21} \sim R_{24}$ としては、それぞれ独立に、水素またはシアノ基、炭素数1～20のアルキル基、アルコキシ基およびアルキルチオ基；炭素数6～20のアリール基およびアリールオキシ基；ならびに炭素数4～20の複素環化合物基からなる群から選ばれる基である。具体的には、式(2)のビニレン基に結合した R_1 や R_2 と同じ基が例示される。

【0046】また、本発明の有機蛍光材料は、固体状態で可視の蛍光を有し、上記式(8)で示されるものである。 Ar_{11} 、 Ar_{12} は、共役結合に関与する炭素原子数が4個以上20個以下からなるアリール基または複素環化合物基を示す。 Ar_{11} 、 Ar_{12} は、それぞれ独立に、上記式(7)の Ar_7 または Ar_{10} と同じ基であり、具体的には、上記式(2)に示す芳香族化合物基もしくはその誘導体基、または複素環化合物基もしくはその誘導体基が例示される。 $R_{25} \sim R_{28}$ は、それぞれ独立に水素、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数4～20の複素環化合物基およびシアノ基からなる群から選ばれる基を示す。具体的には、式

(2)のビニレン基に結合した R_1 や R_2 と同じ基が例示される。 $R_{29} \sim R_{36}$ は、水素または上記式(6)で示される置換基を示す。

【0047】本発明の有機蛍光材料および高分子蛍光体は、溶剤に溶解させて成膜することができる。該有機蛍光材料および該高分子蛍光体に対する良溶媒としては、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、テトラヒドロフラン、トルエン、キシレンなどが例示される。有機蛍光材料および高分子蛍光体の構造や分子量にもよ



・・・(10)

〔ここで、 Ar_{13} は、共役結合に関与する炭素原子数が4個以上20個以下からなるアリール基または複素環化合物基を示す。また、 R は、上記式(6)で示される置換基またはシアノ基であり、炭素数1～20のアルキル基、アルコキシ基およびアルキルチオ基；炭素数6～18のアリール基およびアリールオキシ基；炭素数4～14の複素環化合物基；ならびにシアノ基からなる群から選ばれた基であることが好ましい。また、 a は、置換基の数を示し、0から4の整数から選ばれた数である。また、置換基の数 a が複数のときには、当該置換基 R は、互いに同一でも異なっても良い。 X_1 は、対イオン

るが、通常は、これらの溶媒に0.1wt%以上溶解させることができる。有機EL素子作成の際に、これらの有機溶媒可溶性の有機蛍光材料および／または高分子蛍光体を用いることにより、溶液から成膜する場合、この溶液を塗布後乾燥により溶媒を除去するだけでよく、また後述する電荷輸送材料を混合した場合においても同様な手法が適用でき、製造上非常に有利である。

【0048】本発明の有機蛍光材料および高分子蛍光体の製造方法としては、例えば、炭素-炭素二重結合形成反応により、式(5)で示される化合物または式

(1)、(3)、(4)で示される繰り返し単位を含む高分子を合成する。高分子蛍光体の合成において、末端基を特定の安定な基にする場合は、引き続き末端基を形成するモノマーと反応させればよい。また、末端基を形成するモノマーの存在下、重合反応を行うことで末端基を導入することもできる。本発明で用いる炭素-炭素二重結合を形成する反応には、Wittig反応、脱ハロゲン化水素法、スルホニウム塩分解法、Heck法やKnoevenagel反応などが例示される。これらのうち、Wittig反応による方法が反応の制御や収率の点で好ましい。

【0049】Wittig反応での有機蛍光材料の合成では、例えば式(9)で示すモノアルデヒド化合物と式(10)で示すジホスホニウム塩化合物を反応させる。 Ar_{13} は、同一の基でも異なる基でもよい。二種類以上のモノアルデヒド化合物および／または二種類以上のジホスホニウム塩化合物を用いてもよい。

【0050】

〔化21〕 $Ar_{13}-CHO \cdots \cdots (9)$

【0051】

〔化22〕

でハロゲン化物イオンなどが例示される。 Ph は、フェニル基である。〕

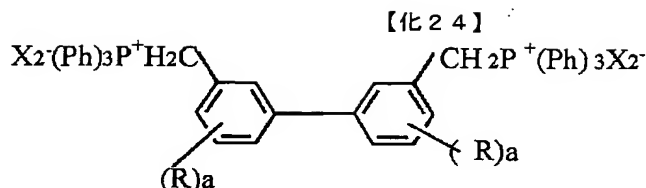
【0052】Wittig反応での高分子蛍光体の合成では、例えば式(11)で示すジアルデヒド化合物と式(12)で示すジホスホニウム塩化合物を反応させる。 Ar_{14} は、同一の基でも異なる基でもよい。さらに、二種類以上のジアルデヒド化合物および／または二種類以上のジホスホニウム塩化合物を用いればそれらすべての共重合体が得られる。

【0053】

〔化23〕

$OHC-Ar_{14}-CHO \cdots \cdots (11)$

【0054】



..... (11)

〔ここで、Ar₁₄は、式(2)中のAr₃で示される基から選ばれる。Rは、上記式(6)で示される置換基またはシアノ基であり、炭素数1~20のアルキル基、アルコキシ基およびアルキルチオ基；炭素数6~18のアリール基およびアリールオキシ基；炭素数4~14の複素環化合物基；ならびにシアノ基からなる群から選ばれた基であることが好ましい。また、aは、置換基の数を示し、0から4の整数から選ばれた数である。また、置換基の数aが複数のときには、当該置換基Rは、互いに同一でも異なっても良い。X₂は、対イオンでハロゲン化物イオンなどが例示される。Phは、フェニル基である。〕

【0055】高分子蛍光体の合成では、末端基を特定の安定な基にする場合は、一官能化合物の存在下、重合させるか、または、重合した後、引き続き末端基を形成する一官能化合物と反応させればよい。この一官能化合物は、用いる反応、または官能基の異なる2種類のモノマーを重縮合した場合には、反応に用いたモノマーの多少により適宜選択する。すなわち、Wittig反応では、一官能化合物の存在下、ジアルデヒドとジホスホニウム塩とを反応させるか、ジアルデヒドとジホスホニウム塩とを反応させ、重合した後、引き続き末端基を形成する一官能化合物と反応させればよい。具体的には、Wittig反応では、末端がホスホニウム塩またはアルデヒドであるので、それぞれに対してアルデヒド基またはホスホニウム塩が選ばれる。

【0056】さらに具体的に、本発明の高分子蛍光体の1つの例であるアリーレンビニレン系共重合体の合成法を説明する。Wittig反応によりアリーレンビニレン系共重合体を得る場合として、具体的には、まず、ビス(ハロゲン化メチル)化合物、例えば、4, 4'-ビス(3-フェニルプロピルオキシ)-3, 3'-ビス(プロモメチル)ビフェニルをN, N-ジメチルホルムアミド溶液中、トリフェニルホスフィンと反応させてホスホニウム塩を合成し、これとジアルデヒド化合物、例えば、テレフタルアルデヒドとを、エチルアルコール中、リチウムエトキシドを用いて縮合させるWittig反応により、アリーレンビニレン系共重合体を得られる例が挙げられる。二種類以上のジホスホニウム塩および/または二種類以上のジアルデヒド化合物を反応させればそれらすべての共重合体を得られる。

【0057】さらに、モノアルデヒド化合物、例えば、

1-ピレンカルボキシアルデヒド存在下、ジホスホニウム塩とジアルデヒドを、ジホスホニウム塩過剰の条件で、例えばエチルアルコール中、リチウムエトキシドを用いて縮合させるWittig反応により、末端を置換された共重合体を得られる例が挙げられる。また、これらの重合体を有機EL素子の発光材料として用いる場合、その純度が発光特性に影響を与えるため、合成後、再沈精製、クロマトグラフィーによる分別等の純化処理をすることが望ましい。

【0058】本発明の有機蛍光材料または高分子蛍光体を用いて作成される有機EL素子の構造については、少なくとも一方が透明または半透明である一対の電極間に設ける発光層中に、本発明の有機蛍光材料または高分子蛍光体からなる発光材料が用いられておれば、特に制限はなく、公知の構造が採用される。例えば、該有機蛍光材料または該高分子蛍光体からなる発光層、もしくは該有機蛍光材料または該高分子蛍光体と電荷輸送材料(電子輸送材料と正孔輸送材料の総称を意味する)との混合物からなる発光層の両面に一対の電極を有する構造のもの、さらに陰極と発光層の間に電子輸送材料を含む電子輸送層および/または陽極と発光層の間に正孔輸送材料を含む正孔輸送層を積層したものが例示される。

【0059】また、発光層や電荷輸送層は、1層の場合と複数の層を組み合わせる場合も本発明に含まれる。さらに、発光層に例えば下記に述べる該高分子蛍光体以外の発光材料を混合使用してもよい。また、該有機蛍光材料または該高分子蛍光体および/または電荷輸送材料を高分子化合物に分散させた層とすることもできる。

【0060】本発明の有機蛍光材料または高分子蛍光体とともに使用される電荷輸送材料、すなわち、電子輸送材料または正孔輸送材料としては公知のものが使用でき、特に限定されないが、正孔輸送材料としてはピラゾリン誘導体、アリールアミン誘導体、スチルベン誘導体、トリフェニルジアミン誘導体等が例示され、電子輸送材料としてはオキサジアゾール誘導体、アントラキノジメタンもしくはその誘導体、ベンゾキノロンもしくはその誘導体、ナフトキノロンもしくはその誘導体、アントラキノロンもしくはその誘導体、テトラシアノアンスラキノジメタンもしくはその誘導体、フルオレノン誘導体、ジフェニルジアノエチレンもしくはその誘導体、ジフェノキノロン誘導体、または8-ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体等が例示される。

【0061】具体的には、特開昭63-70257号、

同63-175860号公報、特開平2-135359号、同2-135361号、同2-209988号、同3-37992号、同3-152184号公報に記載されているもの等が例示される。正孔輸送材料としては、トリフェニルジアミン誘導体、電子輸送材料としてはオキサジアゾール誘導体、ベンゾキノロンもしくはその誘導体、アントラキノロンもしくはその誘導体、または8-ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体が好ましい。特に、正孔輸送材料としては、4, 4'-ビス(N(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ)ビフェニル、電子輸送材料としては2-(4-ビフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、ベンゾキノロン、アントラキノロン、トリス(8-キノリノール)アルミニウムが好ましい。

【0062】これらのうち、電子輸送性の化合物と正孔輸送性の化合物のいずれか一方、または両方を同時に使用すればよい。これらは単独で用いてもよいし、2種類以上を混合して用いてもよい。発光層と電極の間に電荷輸送層(正孔輸送層および電子輸送層の総称を意味する。)を設ける場合、これらの電荷輸送材料を使用して電荷輸送層を形成すればよい。

【0063】また、電荷輸送材料を発光層に混合して使用する場合、電荷輸送材料の使用量は使用する化合物の種類等によっても異なるので、十分な成膜性と発光特性を阻害しない量範囲でそれらを考慮して適宜決めればよい。通常、発光材料に対して1~40重量%が好ましく、さらに好ましくは2~30重量%である。

【0064】本発明の有機蛍光材料または高分子蛍光体と共に使用できる公知の発光材料としては特に限定されないが、例えば、ナフタレン誘導体、アントラセンもしくはその誘導体、ペリレンもしくはその誘導体；ポリメチン系、キサンテン系、クマリン系、シアニン系などの色素類；8-ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体；芳香族アミン、テトラフェニルシクロペンタジエンもしくはその誘導体；またはテトラフェニルブタジエンもしくはその誘導体などを用いることができる。具体的には、例えば特開昭57-51781号、同59-194393号公報に記載されているもの等、公知のものが使用可能である。

【0065】次に、本発明の有機蛍光材料または高分子蛍光体を用いた有機EL素子の代表的な作製方法について述べる。陽極および陰極からなる一対の電極で、透明または半透明な電極としては、ガラス、透明プラスチック等の透明基板の上に、透明または半透明の電極を形成したものが用いられる。陽極の材料としては、導電性の金属酸化物膜、半透明の金属薄膜等が用いられる。具体的にはインジウム・スズ・オキサイド(ITO)、酸化スズ等からなる導電性ガラスを用いて作成された膜(NE-SAなど)、Au、Pt、Ag、Cu等が用いられる。作製方法としては真空蒸着法、スパッタリング法、

メッキ法などが用いられる。

【0066】次いで、この陽極上に発光材料として、上記有機蛍光材料および/または高分子蛍光体、または該発光材料と電荷輸送材料を含む発光層を形成する。形成方法としては、これら材料の熔融液、溶液または混合液を使用するスピンコーティング法、キャスト法、ディッピング法、バーコート法、ロールコート法、グラビアコート法、フレキシ印刷法、スプレーコート法等の塗布法が例示される。溶液または混合液をスピンコーティング法、キャスト法、ディッピング法、バーコート法、ロールコート法、グラビアコート法、フレキシ印刷法、スプレーコート法等の塗布法により成膜することが特に好ましい。

【0067】発光層の膜厚としては、好ましくは1nm~1μm、さらに好ましくは2nm~500nmである。電流密度を上げて発光効率を上げるためには5~200nmの範囲が好ましい。なお、塗布法により薄膜化した場合には、好ましくは溶媒を除去するため、減圧下または不活性雰囲気下、好ましくは30~300℃、さらに好ましくは60~200℃の温度で加熱乾燥することが望ましい。また、該発光層と電荷輸送層とを積層する場合には、上記の成膜方法で発光層を設ける前に陽極の上に正孔輸送層を形成する、および/または発光層を設けた後にその上に電子輸送層を形成することが好ましい。

【0068】電荷輸送層の成膜方法としては、特に限定されないが、粉末状態からの真空蒸着法、または溶液に溶かした後のスピンコーティング法、キャスト法、ディッピング法、バーコート法、ロールコート法等の塗布法、または高分子化合物と電荷輸送材料とを溶液状態または熔融状態で混合し分散させた後のスピンコーティング法、キャスト法、ディッピング法、バーコート法、ロールコート法等の塗布法を用いることができる。混合する高分子化合物としては、特に限定されないが、電荷輸送を極度に阻害しないものが好ましく、また、可視光に対する吸収が強いものが好適に用いられる。電荷輸送性の高分子化合物であれば、低分子電荷輸送材料と混合しなくても電荷輸送層に用いることができる。

【0069】該高分子化合物としては、例えば、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)もしくはその誘導体、ポリ(2, 5-チエニレンビニレン)もしくはその誘導体、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、またはポリシロキサンなどが例示される。成膜が容易に行なえるという点では、塗布法を用いることが好ましい。

【0070】電荷輸送層の厚さについては、少なくともピンホールが発生しないような厚さが必要であるが、あ

まり厚いと、素子の抵抗が増加し、高い駆動電圧が必要となり好ましくない。したがって、電荷輸送層の厚さは、好ましくは1 nm～1 μm、さらに好ましくは2 nm～500 nm、特に好ましくは5 nm～200 nmである。

【0071】次いで、発光層または電子輸送層の上に電極を設ける。この電極は電子注入陰極となる。その材料としては、特に限定されないが、イオン化エネルギーの小さい材料が好ましい。例えば、Al、In、Mg、Ca、Li、Mg-Ag合金、In-Ag合金、Mg-In合金、Mg-Al合金、Mg-Li合金、Al-Li合金、Al-Ca合金、グラファイト薄膜等が用いられる。陰極の作製方法としては真空蒸着法、スパッタリング法等が用いられる。

【0072】

【作用】本発明において、該有機蛍光材料または該高分子蛍光体が発光材料として優れているのは、3, 3'-ビアリーレンの特定の構造を有するので強い蛍光、とりわけ強い青色～緑色の蛍光になるものと考えられる。また、塗布法により容易に均一性に優れた発光層を形成できることから、非常に容易に高発光効率で高耐熱性、長寿命の有機EL素子を作製することができる。

【0073】

【実施例】以下、本発明をさらに詳細に説明するために実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。ここで、数平均分子量については、クロロホルムを溶媒として、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によりポリスチレン換算の数平均分子量を求めた。

【0074】実施例1

＜有機蛍光材料1の合成＞3, 3'-ビス(プロモメチル)-4, 4'-ビス(3-フェニルプロピルオキシ)ビフェニルをN, N-ジメチルホルムアミド溶媒中、トリフェニルホスフィンと反応させてホスホニウム塩を合成した。得られたホスホニウム塩4.53 gと1-ピレンカルボキシアリデヒド1.96 gとを、エタノール/トルエン(1/1)混合溶媒80 gに溶解させた。このホスホニウム塩とアルデヒドのエタノール/トルエン混合溶液に、12%リチウムメトキシドメタノール溶液5 mlとエチルアルコール20 mlとをあらかじめ混合した溶液25 mlを、室温で滴下した。引き続き、室温で4時間反応させた。

【0075】室温で一夜放置した後、沈殿を回収した。次に、この沈殿をエタノールで洗浄、続いてエタノール/水混合溶媒で洗浄、さらにエタノールで洗浄した。これを減圧乾燥して、有機蛍光材料2.6 gを得た。この有機蛍光材料を有機蛍光材料1と呼ぶ。該有機蛍光材料1の構造については¹H-NMR、IRスペクトルで確認した。

【0076】実施例2

＜高分子蛍光体1の合成＞3, 3'-ビス(プロモメチル)-4, 4'-ビス(3-フェニルプロピルオキシ)ビフェニルをN, N-ジメチルホルムアミド溶媒中、トリフェニルホスフィンと反応させてホスホニウム塩を合成した。得られたホスホニウム塩5.66 gとテレフタルアルデヒド0.54 gと1-ピレンカルボキシアリデヒド0.69 gとを、エタノール/トルエン(1/1)混合溶媒80 gに溶解させた。このホスホニウム塩とアルデヒドのエタノール/トルエン混合溶液に、12%リチウムメトキシドメタノール溶液5 mlとエチルアルコール20 mlとをあらかじめ混合した溶液25 mlを、室温で滴下した。引き続き、室温で5時間反応させた。

【0077】室温で一夜放置した後、生成した沈殿を回収した。次に、この沈殿をエタノールで洗浄した。次に、この沈殿をトルエンに溶解し、これにエタノールを加えて再沈精製した。再沈精製は2回行った。これを減圧乾燥して、重合体1.4 gを得た。得られた重合体を高分子蛍光体1と呼ぶ。該高分子蛍光体1のポリスチレン換算の数平均分子量は、 3.3×10^3 であった。該高分子蛍光体1の構造については¹H-NMR、IRスペクトルで確認した。

【0078】実施例3

＜高分子蛍光体2の合成＞3, 3'-ビス(プロモメチル)-4, 4'-ビス(3-フェニルプロピルオキシ)ビフェニルをN, N-ジメチルホルムアミド溶媒中、トリフェニルホスフィンと反応させてホスホニウム塩を合成した。得られたホスホニウム塩5.66 gとイソフタルアルデヒド0.54 gと1-ピレンカルボキシアリデヒド0.51 gとを、エタノール/トルエン(1/1)混合溶媒80 gに溶解させた。次に、このホスホニウム塩とアルデヒドのエタノール/トルエン混合溶液に、12%リチウムメトキシドメタノール溶液5 mlとエチルアルコール20 mlとをあらかじめ混合した溶液25 mlを、室温で滴下した。引き続き、室温で5時間反応させた。

【0079】室温で一夜放置した後、生成した沈殿を回収した。次に、この沈殿をエタノールで洗浄した。次に、この沈殿をトルエンに溶解し、これにエタノールを加えて再沈精製した。再沈精製は2回行った。これを減圧乾燥して、重合体1.7 gを得た。得られた重合体を高分子蛍光体2と呼ぶ。該高分子蛍光体2のポリスチレン換算の数平均分子量は、 2.1×10^3 であった。該高分子蛍光体2の構造については¹H-NMR、IRスペクトルで確認した。

【0080】実施例4

＜高分子蛍光体3の合成＞3, 3'-ビス(プロモメチル)-4, 4'-ビス(3-フェニルプロピルオキシ)ビフェニルをN, N-ジメチルホルムアミド溶媒中、トリフェニルホスフィンと反応させてホスホニウム塩を合成した。得られたホスホニウム塩4.53 gと、前記と

同様にして合成して得た、2, 5-ジオクチルオキシ-*p*-キシリレンジクロライドのホスホニウム塩0.96 gとテレフタルアルデヒド0.58 gと1-ピレンカルボキシルアルデヒド0.35 gとを、エタノール/トルエン(1/1)混合溶媒80 gに溶解させた。次に、このホスホニウム塩とアルデヒドのエタノール/トルエン混合溶液に、12%リチウムメトキシドメタノール溶液5 mlとエチルアルコール20 mlとをあらかじめ混合した溶液25 mlを、室温で滴下した。引き続き、室温で5時間反応させた。

【0081】室温で一夜放置した後、生成した沈殿を回収した。次に、この沈殿をエタノールで洗浄した。次に、この沈殿をトルエンに溶解し、これにエタノールを加えて再沈精製した。再沈精製は2回行った。これを減圧乾燥して、重合体1.4 gを得た。得られた重合体を高分子蛍光体3と呼ぶ。該高分子蛍光体3のポリスチレン換算の数平均分子量は、 2.7×10^3 であった。該高分子蛍光体3の構造については $^1\text{H-NMR}$ 、IRスペクトルで確認した。

【0082】実施例5

<高分子蛍光体4の合成> 3, 3'-ビス(ブロモメチル)-4, 4'-ビス(3-フェニルプロピルオキシ)ビフェニルをN, N-ジメチルホルムアミド溶媒中、トリフェニルホスフィンと反応させてホスホニウム塩を合成した。得られたホスホニウム塩2.26 gと、同じようにして合成して得た、2, 5-ジオクチルオキシ-*p*-キシリレンジクロライドのホスホニウム塩2.87 gとテレフタルアルデヒド0.58 gと1-ピレンカルボキシルアルデヒド0.35 gとを、エタノール/トルエン(1/1)混合溶媒80 gに溶解させた。次に、このホスホニウム塩とアルデヒドのエタノール/トルエン混合溶液に、12%リチウムメトキシドメタノール溶液5 mlとエチルアルコール20 mlとをあらかじめ混合した溶液25 mlを、室温で滴下した。引き続き、室温で5時間反応させた。

【0083】室温で一夜放置した後、生成した沈殿を回収した。次に、この沈殿をエタノールで洗浄した。次に、この沈殿をトルエンに溶解し、これにエタノールを加えて再沈精製した。再沈精製は2回行った。これを減圧乾燥して、重合体1.4 gを得た。得られた重合体を高分子蛍光体4と呼ぶ。該高分子蛍光体4のポリスチレン換算の数平均分子量は、 2.9×10^3 であった。該高分子蛍光体4の構造については $^1\text{H-NMR}$ 、IRスペクトルで確認した。

【0084】実施例6

<高分子蛍光体5の合成> 3, 3'-ビス(ブロモメチル)-2, 2'-ビス(3-フェニルプロピルオキシ)-1, 1'-ビナフチルをN, N-ジメチルホルムアミド溶媒中、トリフェニルホスフィンと反応させてホスホニウム塩を合成した。得られたホスホニウム塩3.94

gと、同じようにして合成して得た、2, 5-ジオクチルオキシ-*p*-キシリレンジクロライドのホスホニウム塩0.76 gとテレフタルアルデヒド0.47 gと1-ピレンカルボキシルアルデヒド0.25 gとを、エタノール/トルエン(1/1)混合溶媒80 gに溶解させた。次に、このホスホニウム塩とアルデヒドのエタノール/トルエン混合溶液に、12%リチウムメトキシドメタノール溶液5 mlとエチルアルコール20 mlとをあらかじめ混合した溶液25 mlを、室温で滴下した。引き続き、室温で5時間反応させた。

【0085】この反応液にエタノール100 mlを加え、室温で一夜放置した後、生成した沈殿を回収した。次に、この沈殿をエタノールで洗浄した。洗浄後、この沈殿をトルエンに溶解し、これにエタノールを加えて再沈精製した。再沈精製は2回行った。これを減圧乾燥して、重合体1.3 gを得た。得られた重合体を高分子蛍光体5と呼ぶ。該高分子蛍光体5のポリスチレン換算の数平均分子量は、 3.2×10^3 であった。該高分子蛍光体5の構造については $^1\text{H-NMR}$ 、IRスペクトルで確認した。

【0086】実施例7

<高分子蛍光体6の合成> 3, 3'-ビス(ブロモメチル)-4, 4'-ビス(3-フェニルプロピルオキシ)ビフェニルをN, N-ジメチルホルムアミド溶媒中、トリフェニルホスフィンと反応させてホスホニウム塩を合成した。得られたホスホニウム塩6.45 gと、同じようにして合成して得た、2, 5-ジオクチルオキシ-*p*-キシリレンジクロライドのホスホニウム塩1.36 gとテレフタルアルデヒド0.72 gと4-(N, N-ジフェニルアミノ)ベンズアルデヒド0.98 gとを、エタノール/トルエン(1/1)混合溶媒120 gに溶解させた。次に、このホスホニウム塩とアルデヒドのエタノール/トルエン混合溶液に、12%リチウムメトキシドメタノール溶液8 mlとエチルアルコール32 mlとをあらかじめ混合した溶液40 mlを、室温で滴下した。引き続き、室温で3時間反応させた。

【0087】一夜室温で放置した後、生成した沈殿を回収した。次に、この沈殿をエタノールで洗浄した。洗浄後、この沈殿をトルエンに溶解し、これにエタノールを加えて再沈精製した。再沈精製は2回行った。これを減圧乾燥して、重合体2.5 gを得た。得られた重合体を高分子蛍光体6と呼ぶ。該高分子蛍光体6のポリスチレン換算の数平均分子量は、 3.2×10^3 であった。該高分子蛍光体6の構造については $^1\text{H-NMR}$ 、IRスペクトルで確認した。

【0088】実施例8

<高分子蛍光体7の合成> 3, 3'-ビス(ブロモメチル)-4, 4'-ビス(3-フェニルプロピルオキシ)ビフェニルをN, N-ジメチルホルムアミド溶媒中、トリフェニルホスフィンと反応させてホスホニウム塩を合

成した。得られたホスホニウム塩2. 26 gと、同じようにして合成して得た、2, 5-ジオクチルオキシ-*p*-キシリレンジクロライドのホスホニウム塩2. 87 gとテレフタルアルデヒド0. 58 gと4-(*N*, *N*-ジフェニルアミノ)ベンズアルデヒド0. 41 gとを、エタノール/トルエン(1/1)混合溶媒80 gに溶解させた。次に、このホスホニウム塩とアルデヒドのエタノール/トルエン混合溶液に、12%リチウムメトキシドメタノール溶液5 mlとエチルアルコール20 mlとをあらかじめ混合した溶液25 mlを、室温で滴下した。引き続き、室温で3時間反応させた。

【0089】一夜室温で放置した後、生成した沈殿を回収した。次に、この沈殿をエタノールで洗浄した。洗浄後、この沈殿をトルエンに溶解し、これにエタノールを加えて再沈精製した。再沈精製は2回行った。これを減圧乾燥して、重合体2. 5 gを得た。得られた重合体を高分子蛍光体7と呼ぶ。該高分子蛍光体7のポリスチレン換算の数平均分子量は、 4.2×10^3 であった。該高分子蛍光体7の構造については $^1\text{H-NMR}$ 、IRスペクトルで確認した。

【0090】比較例1

＜有機蛍光材料2の合成＞3, 3'-ビス(プロモメチル)-4, 4'-ビス(3-フェニルプロピルオキシ)ビフェニルを*N*, *N*-ジメチルホルムアミド溶媒中、トリフェニルホスフィンと反応させて得たホスホニウム塩の代わりに、2, 5-ジオクチルオキシ-*p*-キシリレンジクロライドのホスホニウム塩3. 82 gを用いた以外は、実施例1と同じ方法で反応、精製、乾燥を行い、有機蛍光材料2 gを得た。得られた化合物を有機蛍光材料2と呼ぶ。該有機蛍光材料2の構造については $^1\text{H-NMR}$ 、IRスペクトルで確認した。

【0091】比較例2

＜高分子蛍光体8の合成＞3, 3'-ビス(プロモメチル)-4, 4'-ビス(3-フェニルプロピルオキシ)ビフェニルを*N*, *N*-ジメチルホルムアミド溶媒中、トリフェニルホスフィンと反応させて得たホスホニウム塩の代わりに、2, 5-ジオクチルオキシ-*p*-キシリレンジクロライドのホスホニウム塩3. 8 gを用いた以外は、実施例2と同じ方法で重合、精製、乾燥を行い、高分子蛍光体1. 7重量部を得た。得られた重合体を高分子蛍光体8と呼ぶ。該高分子蛍光体8のポリスチレン換算の数平均分子量は、 3.7×10^3 であった。該高分子蛍光体8の構造については $^1\text{H-NMR}$ 、IRスペクトルで確認した。

【0092】実施例9
＜吸収スペクトル、蛍光スペクトルの測定＞有機蛍光材料1、2および高分子蛍光体1~8は、クロロホルムに容易に溶解させることができた。その0.4%クロロホルム溶液を石英板上にスピンコートして重合体の薄膜を作成した。この薄膜の紫外可視吸収スペクトルと蛍光スペクトルをそれぞれ島津製作所製自記分光光度計UV365および日立製作所製蛍光分光光度計850を用いて測定した。得られた蛍光の量子収率を表1、表2に示す。有機蛍光材料1は、表1に示すとおり、有機蛍光材料2よりも強かった。また、高分子蛍光体1~7は、表2に示すとおり、高分子蛍光体8よりも強かった。

【0093】実施例10

＜示差走査熱量分析(DSC)による耐熱性の評価＞セイコー電子製示差走査熱量分析計DSC200を用いて、高分子蛍光体1~8の熱分析を行った。いずれも高分子の軟化に対応すると思われる吸熱ピークが見られた。高分子蛍光体1~7は、表2に示すとおり、高分子蛍光体8よりも高い温度で吸熱ピークを示した。

【0094】

【表1】

	蛍光の量子収率 (任意単位)
有機蛍光材料1	0.437
有機蛍光材料2	0.279

【0095】

【表2】

	蛍光の量子収率 (任意単位)	軟化温度 (℃)
高分子蛍光体1	1.30	66.2
高分子蛍光体2	1.75	65.4
高分子蛍光体3	2.96	59.9
高分子蛍光体4	1.90	34.7
高分子蛍光体5	1.10	31.8
高分子蛍光体6	2.40	64.9
高分子蛍光体7	2.71	36.3
高分子蛍光体8	1.00	14.5

【0096】実施例 11

＜素子の作成および評価＞スパッタリングによって、40 nmの厚みでITO膜を付けたガラス基板に、ポリ（N-ビニルカルバゾール）の1重量%ジクロロエタン溶液を用いて、スピンコートにより60 nmの厚みで成膜した。次に、実施例2で得た高分子蛍光体1の2重量%メシチレン溶液を用いて、スピンコートにより60 nmの厚みで成膜した。その上に、電子輸送材料を含有する有機層として、トリス（8-キノリノール）アルミニウムを40 nm蒸着した。最後に、その上に陰極として、アルミニウムリチウム合金（Al：Li＝約200：1重量比）を100 nm蒸着して、有機EL素子を作成した。蒸着のときの真空度は、すべて 1×10^{-5} Torr以下であった。この素子に10 Vの電圧を印加したところ、高分子蛍光体1の蛍光と同じスペクトルを有

するEL発光が観察された。同様にして、実施例1で得た有機蛍光材料1、また実施例3～8で得た高分子蛍光体2～7を用いれば、それぞれの蛍光スペクトルと同じスペクトルを有するEL発光が観察される。

【0097】

【発明の効果】本発明の有機蛍光材料および／または高分子蛍光体は、短波長の蛍光、とりわけ青色～緑色の強い蛍光と熱的安定性を兼ね備えており、溶媒可溶性で、有機EL素子用の材料として優れている。また、該有機蛍光体および／または該高分子蛍光体を用いた有機EL素子は、塗布法により作成が容易で、また優れた発光特性、耐熱性を示すので、バックライトとしての面状光源、フラットパネルディスプレイ等の装置として好ましく使用できる。

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-034476

(43)Date of publication of application : 02.02.2000

(51)Int.Cl.

C09K 11/06

C08G 61/02

H05B 33/14

(21)Application number : 11-066740

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 12.03.1999

(72)Inventor : NOGUCHI MASANOBU

OSADA TAKENORI

ONISHI TOSHIHIRO

(30)Priority

Priority number : 10128708 Priority date : 12.05.1998 Priority country : JP

(54) ORGANIC FLUORESCENT MATERIAL AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a solvent soluble organic fluorescent material having short wave, especially strong blue to green fluorescence, which is excellent in heat resistance, and a polymeric fluorescent substance and an electroluminescent element having excellent properties, which can readily be formed by a coating method using the polymeric fluorescent substance.

SOLUTION: This polymeric fluorescent substance has fluorescence in the solid state and a number average molecular weight of 103-107 in terms of polystyrene and contains at least one type of repeating units represented by the formula: Ar1-Ar2 (wherein Ar1 and Ar2 are each a group having two links taken together with the adjacent groups to form a carbon-carbon bond, respectively, which is an aromatic compound group having a 6-22 carbon atoms to participate in the formation of conjugated bonds or the like and, at the same time, a group in which the number of atoms present in succession in the shortest course between the carbon atoms having two links in the chemical structural formula of respective groups is either 1, 3 or 5) with a ratio of the number of the repeating units represented by the formula to the total number of repeating units of 2-100%. The organic electroluminescent element contains the polymeric fluorescent substance.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.11.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The macromolecule fluorescent substance with which the repeat unit shown by the formula (1), including the repeat unit which it has fluorescence by the solid state, and the number average molecular weight of polystyrene conversion is 103-107, and is expressed with the following type (1) one or more kinds is characterized by the whole thing included 2 to 100% with the repeat number of unit.

[Formula 1] -Ar1-Ar2-...(1)

Ar1 and Ar2 are the radical which adjoins, respectively, and a radical which has two joint hands which form carbon-carbon bonding here. [-- It is a heterocyclic compound radical more than the six membered ring of the carbon numbers 4-20 in which the carbon number which participates in a conjugated bond contains the aromatic compound radical or hetero atom of 6-22. the number of the atom which exists succeeding the shortest path between the carbon atoms which have two joint hands in the chemical structure type of each radical is chosen independently of what is either 1, 3 or 5.]

[Claim 2] The macromolecule fluorescent substance according to claim 1 characterized by having combined with the radical which the repeat unit expressed with a formula (1) according to claim 1 adjoins through the vinylene radical shown by the formula (2).

[Formula 2] -CR1=CR2-...(2)

[-- here, R1 and R2 show independently the radical chosen from the group which consists of hydrogen, a cyano group, the alkyl group of carbon numbers 1-20, an alkoxy group, the aryl group of the alkylthio group; carbon numbers 6-20, aryloxy group; and a heterocyclic compound radical of carbon numbers 4-20, respectively.]

[Claim 3] The macromolecule fluorescent substance according to claim 1 or 2 with which the repeat unit shown by the formula (1), including the repeat unit expressed with the following type (3) in addition to the repeat unit expressed with a formula (1) according to claim 1 one or more kinds is characterized by the whole thing included 2 to 50% with the repeat number of unit.

[Formula 3] -Ar3-...(3)

[-- it is the radical which Ar3 adjoins here, and the radical which has two joint hands which form carbon-carbon bonding, and is the radical chosen from the group the carbon number which participates in a conjugated bond is indicated to be by the heterocyclic compound radical of the carbon numbers 4-20 containing the aromatic compound radical or hetero atom of 6-22.]

[Claim 4] The macromolecule fluorescent substance according to claim 3 characterized by having combined with the radical which the repeat unit expressed with a formula (3) according to claim 3 adjoins through the vinylene radical shown by the formula (2) according to claim 1.

[Claim 5] The macromolecule fluorescent substance with which the repeat unit shown by the formula (4), including the repeat unit which it has fluorescence by the solid state, and the number average molecular weight of polystyrene conversion is 103-107, and is expressed with the following type (4) one or more kinds is characterized by the whole thing included 4 to 100% with the repeat number of unit.

[Formula 4]

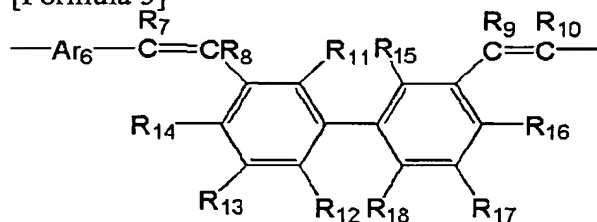
-Ar4-CR3=CR4-Ar5-CR5=CR6-...(4)

[-- here, Ar4 shows the same radical as the radical shown by the formula (3) according to claim 3.

Ar5 shows the same repeat unit as the repeat unit shown by the formula (1) according to claim 1. R3-R6 show independently the radical chosen from the group which consists of hydrogen, a cyano group, the alkyl group of carbon numbers 1-20, an alkoxy group, the aryl group of the alkylthio group; carbon numbers 6-20, aryloxy group, and a heterocyclic compound radical of carbon numbers 4-20, respectively.

[Claim 6] The macromolecule fluorescent substance which has visible fluorescence by the solid state and is characterized by the sum total of those repeat units being less than [of all repeat units / more than 10 mol % 100 mol %] in the macromolecule fluorescent substance whose number average molecular weight of polystyrene conversion is 103-107, including the repeat unit shown by the following formula (5) one or more kinds.

[Formula 5]



.... (5)

[-- here, Ar6 shows the arylene radical or heterocyclic compound radical which the carbon atomic number which participates in a conjugated bond becomes from four or more pieces [20 or less]. R7-R10 show independently the radical chosen from the group which consists of hydrogen, the alkyl group of carbon numbers 1-20, the aryl group of carbon numbers 6-20, a heterocyclic compound radical of carbon numbers 4-20, and a cyano group, respectively. R11-R18 show independently the substituent shown by hydrogen or the following formula (6), respectively.

[Formula 6] - R19m-(X) n-R20 (6)

(Here, R19 shows the hydrocarbon group of carbon numbers 1-20.) The carbon atomic numbers of R20 to which it participates in the hydrocarbon group of carbon numbers 1-20 and a conjugated bond are the aryl group of 4-20, a heterocyclic compound radical, and the radical as which the carbon atomic number from which a ring is constituted is chosen from the group which it becomes from the aliphatic-cyclic-hydrocarbon radical of 6-20. X shows the radical chosen from the group which consists of -O-, -S-, -CO-, -CO-O-, and -O-CO-. m and n are 0 or 1 independently, respectively.]

[Claim 7] The organic fluorescence ingredient characterized by including the structure which has fluorescence by the solid state and is expressed with the following type (7).

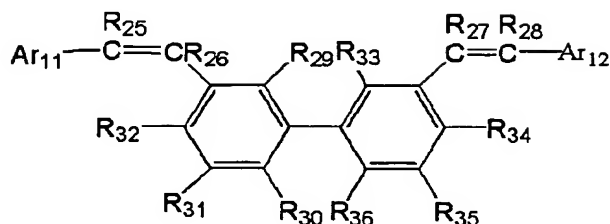
[Formula 7]

Ar7-CR21=CR22-Ar8-Ar9-CR23=CR24-Ar10...(7)

[-- here, the carbon number to which Ar7 and Ar10 participate in a conjugated bond respectively and independently shows the aryl group of 4-20, or the heterocyclic compound radical of one organic functions. R21-R24 show independently the radical chosen from the group which consists of hydrogen, a cyano group, the alkyl group of carbon numbers 1-20, an alkoxy group, the aryl group of the alkylthio group; carbon numbers 6-20, aryloxy group, and a heterocyclic compound radical of carbon numbers 4-20, respectively. Ar8 and Ar9 are the adjoining radical and a radical which has two joint hands which form carbon-carbon bonding independently, respectively. It is chosen out of the aromatic compound radical of the carbon numbers 6-22 which participate in a conjugated bond, or the heterocyclic compound radical more than the six membered ring of the carbon numbers 4-20 containing a hetero atom. that whose number of the atom which exists succeeding the shortest path between the carbon atoms which have two joint hands in the chemical structure type of a radical, respectively is either 1, 3 or 5 is shown.]

[Claim 8] The organic fluorescence ingredient which has visible fluorescence by the solid state and is shown by the following formula (8).

[Formula 8]



.... (8)

[-- here, Ar₁₁ and Ar₁₂ show the aryl group or heterocyclic compound radical which the carbon atomic number which participates in a conjugated bond becomes from four or more pieces [20 or less]. R₂₅-R₂₈ show the radical chosen from the group which consists of hydrogen, the alkyl group of carbon numbers 1-20, the aryl group of carbon numbers 6-20, a heterocyclic compound radical of carbon numbers 4-20, and a cyano group independently, respectively. R₂₉-R₃₆ are] which shows the substituent shown by hydrogen or the formula (6) according to claim 6.

[Claim 9] The organic electroluminescent element characterized by including one or more kinds of macromolecule fluorescent substances with which this luminous layer is chosen as inter-electrode [which at least one side becomes from the anode plate and cathode of transparency or a translucent pair] from claims 1, 2, 3, 4, and 5 or a macromolecule fluorescent substance given in six in the organic electroluminescent element which has a luminous layer at least and/or claim 7, or an organic fluorescence ingredient given in eight.

[Claim 10] The organic electroluminescent element characterized by including one or more kinds of macromolecule fluorescent substances with which this luminous layer and/or an electron hole transportation layer are chosen as inter-electrode [which at least one side becomes from the anode plate and cathode of transparency or a translucent pair] from claims 1, 2, 3, 4, and 5 or a macromolecule fluorescent substance given in six in the organic electroluminescent element which has a luminous layer and an electron hole transportation layer at least and/or claim 7, or an organic fluorescence ingredient given in eight.

[Claim 11] The organic electroluminescent element according to claim 10 characterized by preparing the layer which adjoins this luminous layer and contains an electron hole transportability compound between an anode plate and a luminous layer.

[Claim 12] The organic electroluminescent element characterized by including one or more kinds of macromolecule fluorescent substances with which this luminous layer and/or an electronic transportation layer are chosen as inter-electrode [which at least one side becomes from the anode plate and cathode of transparency or a translucent pair] from claims 1, 2, 3, 4, and 5 or a macromolecule fluorescent substance given in six in the organic electroluminescent element which has a luminous layer and an electronic transportation layer at least and/or claim 7, or an organic fluorescence ingredient given in eight.

[Claim 13] The organic electroluminescent element according to claim 12 characterized by preparing the layer which adjoins this luminous layer and contains an electronic transportability compound between cathode and a luminous layer [claim 14] In the organic electroluminescent element which has an electron hole transportation layer, a luminous layer, and an electronic transportation layer at least in inter-electrode [which at least one side becomes from the anode plate and cathode of transparency or a translucent pair] This electron hole transportation layer, a luminous layer, The organic electroluminescent element to which at least one layer is characterized by including one or more kinds of macromolecule fluorescent substances chosen from claims 1, 2, 3, 4, and 5 or a macromolecule fluorescent substance given in six and/or claim 7, or an organic fluorescence ingredient given in eight among electronic transportation layers.

[Claim 15] The organic electroluminescent element according to claim 14 characterized by preparing the layer which adjoins this luminous layer and contains an electron hole transportability compound between the layer which adjoins this luminous layer and contains an electronic transportability compound between cathode and a luminous layer, and an anode plate and a luminous layer.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the organic electroluminescent element (it may be hereafter called an organic EL device) created using the organic fluorescence ingredient which moreover has a high fluorescence yield, a macromolecule fluorescent substance and this organic fluorescence ingredient, and/or this macromolecule fluorescent substance by luminescence of blue - green.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although the inorganic electroluminescent element (it may be hereafter called an inorganic EL element) using the inorganic fluorescent substance as a luminescent material was used for displays, such as a source of sheet-like light as a back light, and a flat-panel display, in order to make light emit, it needed the alternating current of the high voltage. The component (JP,59-194393,A) which has the two-layer structure which made the organic fluorochrome the luminous layer and carried out the laminating of this and the organic charge transportation compound from a viewpoint of amelioration of such an inorganic EL element, and the component (WO No. 9013148 public presentation specification, JP,3-244630,A) which made the macromolecule luminescent material are reported. The electroluminescent element using these organic materials has the description that multicolor luminescence is obtained easily in addition to a low-battery direct-current drive and high brightness, compared with an inorganic EL element.

[0003] As an organic fluorescence ingredient which has the JISUCHIRIRU structure reported until now, the JISUCHIRIRU compound which has a 4 and 4'-biphenylene frame is illustrated by JP,8-239655,A. Moreover, as a luminescent material of a macromolecule, a fusibility precursor is formed on an electrode, the Polly p-phenylenevinylene thin film changed into the conjugated-system macromolecule by heat-treating is illustrated, itself is meltable to a solvent and conjugated-system macromolecules, such as Polly 2 who has the description that heat treatment is unnecessary, and 5-dialkoxy-p-phenylenevinylene, are illustrated by WO No. 9013148 public presentation specification at JP,3-244630,A. Furthermore, it is indicated by JP,10-36487,A that the fluorene system polymer with which the fluorene was combined with the phenylene group through the vinylene radical shows blue EL luminescence.

[0004] moreover -- the poly thiophene -- the 3rd place -- ** -- the attempt which makes luminescence wavelength short-wavelength-ize is also reported by introducing a high substituent (synthetic metals (Synthetic Metals), 71 volumes, 2121 pages (1995)). In addition, the Polly p-phenylenevinylene derivative which introduced the cyano group into the giant-molecule fluorescent substance which contains conjugated system and non-conjugated system in intramolecular, or the vinylene radical as a giant-molecule luminescent material is reported [the 365th volume (Nature) of Nature and 628 pages (1993)]. As a giant-molecule fluorescent substance which has conjugated system and non-conjugated system in intramolecular, there is a giant molecule [the 26th volume (Macromolecules) of macro leakage-at-bulb KYURUZU and 1188 pages (1993)] which connected 2 and 5-dimethoxy-p-phenylene ethylene structure, the random copolymer [the 356th volume (Nature) of Nature and 47 pages (1992)] of p-phenylenevinylene and phenylenevinylene structure, and aliphatic hydrocarbon by ether linkage. Moreover, the oligomer which has p-phenylene frame is illustrated by JP,3-33183,A. Furthermore, the Pori (p-phenylene) derivative is reported to [the 4th

volume (Advanced Materials) of advanced MATERIARUSU and 36 pages (1992)].

[0005] However, it is meltable to a solvent, and has strong fluorescence, for example, the derivative with a 3 and 3'-biphenylene frame is not known. moreover, the Pori (arylene vinylene) system macromolecule fluorescent substance used for the organic EL device reported until now -- a solvent - - when passing through meltable intermediate field, heat treatment needed to be added and there was constraint that only a heat-resistant high substrate could be used. moreover, a solvent -- since it would be easy to soften a giant-molecule fluorescent substance if it is necessary to introduce a flexible repeat unit into a principal chain, or to introduce a solvent and a flexible side chain with high compatibility and is made an elevated temperature in order to obtain a meltable giant-molecule fluorescent substance, there was a trouble that the thermal resistance of a component became low.

[0006] Moreover, in order to obtain a macromolecule fluorescent substance with the blue luminescent color, the radical which has association [**** / an aliphatic hydrocarbon radical etc. / un-] needed to be introduced into the principal chain, and there was a trouble that a synthetic process became complicated. Moreover, although the attempt which an aromatic compound radical forms into long wavelength in an electronic operation of a nuclear substitution radical in the macromolecule combined by turns occurs by the vinylene radical, by introducing the aromatic series ring of specific structure into a principal chain, fluorescence wavelength is short-wavelength-ized and the compound which increases the quantum yield of fluorescence is not known. Thus, the quantum yield of fluorescence and the luminous efficiency of an organic EL device are thermally [highly and] stable, and the poly arylene vinylene system luminescent material with easy composition is called for.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is to offer the organic EL device which especially has the strong green fluorescence of short wavelength from blue, and has the outstanding property which can be easily created by the applying method using the organic fluorescence ingredient of solvent fusibility, a macromolecule fluorescent substance, and it excellent in thermal resistance.

[0008]

[Means for Solving the Problem] The luminous efficiency of the organic EL device [luminescent color] this invention person etc. sees such a situation and using the organic fluorescence ingredient and/or macromolecule fluorescent substance of blue - green of short wavelength as a luminous layer, The JISUCHIRIRU derivative which has the beer RIREN frame of a specific joint location as a result of inquiring wholeheartedly, in order to raise thermal resistance and a component life, And the thing for which the macromolecule fluorescent substance which has the aromatic series ring of specific structure shows the fluorescence of strong blue - green to the location of the principal chain in a molecular structure type, and shows the quantum yield of high fluorescence, and high thermal resistance to it, And by using this organic fluorescence ingredient and/or this macromolecule fluorescent substance, the organic EL device could be easily created by the applying method, and, moreover, this organic EL device resulted that the outstanding property was shown in a header and this invention.

[0009] That is, this invention relates to following [1]- [15].

[1] The macromolecule fluorescent substance with which the repeat unit shown by the formula (1), including the repeat unit which it has fluorescence by the solid state, and the number average molecular weight of polystyrene conversion is 103-107, and is expressed with the following type (1) one or more kinds is included for the whole 2 to 100% with the repeat number of unit.

[Formula 9] -Ar1-Ar2-...(1)

Ar1 and Ar2 are the radical which adjoins, respectively, and a radical which has two joint hands which form carbon-carbon bonding here. [-- It is a heterocyclic compound radical more than the six membered ring of the carbon numbers 4-20 in which the carbon number which participates in a conjugated bond contains the aromatic compound radical or hetero atom of 6-22. the number of the atom which exists succeeding the shortest path between the carbon atoms which have two joint hands in the chemical structure type of each radical is chosen independently of what is either 1, 3 or 5.]

[2] The macromolecule fluorescent substance given in [1] which it has combined with the radical

which the repeat unit expressed with the formula (1) of the above-mentioned [1] publication adjoins through the vinylene radical shown by the formula (2).

[0010]

[Formula 10]

-CR1=CR2-...(2)

[-- here, R1 and R2 show independently the radical chosen from the group which consists of hydrogen, a cyano group, the alkyl group of carbon numbers 1-20, an alkoxy group, the aryl group of the alkylthio group; carbon numbers 6-20, aryloxy group,, and a heterocyclic compound radical of carbon numbers 4-20, respectively.]

[3] The macromolecule fluorescent substance of [whole 1] in which the repeat unit shown by the formula (1), including the repeat unit expressed with the following type (3) in addition to the repeat unit expressed with the formula (1) of the above-mentioned [1] publication one or more kinds is included 2 to 50% with the repeat number of unit or whole [2] publications.

[0011]

[Formula 11] -Ar3-...(3)

[-- it is the radical which Ar3 adjoins here, and the radical which has two joint hands which form carbon-carbon bonding, and is the radical chosen from the group the carbon number which participates in a conjugated bond is indicated to be by the heterocyclic compound radical of the carbon numbers 4-20 containing the aromatic compound radical or hetero atom of 6-22.]

[4] The macromolecule fluorescent substance given in [3] which it has combined with the radical which the repeat unit expressed with the formula (3) of the above-mentioned [3] publication adjoins through the vinylene radical shown by the formula (2) given in [1].

[5] The macromolecule fluorescent substance with which the repeat unit shown by the formula (4), including the repeat unit which it has fluorescence by the solid state, and the number average molecular weight of polystyrene conversion is 103-107, and is expressed with the following type (4) one or more kinds is included for the whole 4 to 100% with the repeat number of unit.

[0012]

[Formula 12]

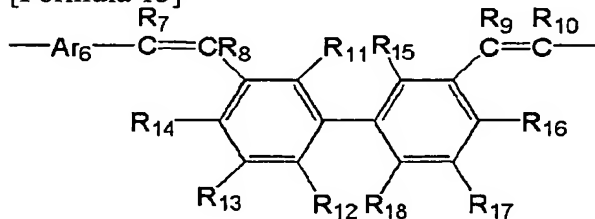
-Ar4-CR3=CR4-Ar5-CR5=CR6-...(4)

[-- here, Ar4 shows the same radical as the radical shown by the formula (3) according to claim 3. Ar5 shows the same repeat unit as the repeat unit shown by the formula (1) according to claim 1. R3-R6 show independently the radical chosen from the group which consists of hydrogen, a cyano group, the alkyl group of carbon numbers 1-20, an alkoxy group, the aryl group of the alkylthio group; carbon numbers 6-20, aryloxy group,, and a heterocyclic compound radical of carbon numbers 4-20, respectively.

[6] The macromolecule fluorescent substance one or more kinds of whose sum totals of those repeat units are less than [of all repeat units / more than 10 mol %100 mol %], including the repeat unit with which have visible fluorescence by the solid state and the number average molecular weight of polystyrene conversion is indicated to be by the following formula (5) in the macromolecule fluorescent substance which are 103-107.

[0013]

[Formula 13]



.... (5)

[-- here, Ar6 shows the arylene radical or heterocyclic compound radical which the carbon atomic number which participates in a conjugated bond becomes from four or more pieces [20 or less]. R7-R10 show independently the radical chosen from the group which consists of hydrogen, the alkyl group of carbon numbers 1-20, the aryl group of carbon numbers 6-20, a heterocyclic compound

radical of carbon numbers 4-20, and a cyano group, respectively. R11-R18 show independently the substituent shown by hydrogen or the following formula (6), respectively.

[0014]

[Formula 14]

- R19m-(X) n-R20 (6)

(Here, R19 shows the hydrocarbon group of carbon numbers 1-20.) The carbon atomic numbers of R20 to which it participates in the hydrocarbon group of carbon numbers 1-20 and a conjugated bond are the aryl group of 4-20, a heterocyclic compound radical, and the radical as which the carbon atomic number from which a ring is constituted is chosen from the group which it becomes from the aliphatic-cyclic-hydrocarbon radical of 6-20. X shows the radical chosen from the group which consists of -O-, -S-, -CO-, -CO-O-, and -O-CO-. m and n are 0 or 1 independently, respectively.]

[7] An organic fluorescence ingredient including the structure which has fluorescence by the solid state and is expressed with the following type (7). [0015]

[Formula 15]

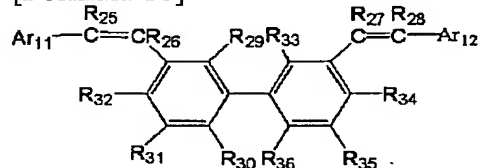
Ar7-CR21=CR22-Ar8-Ar9-CR23=CR24-Ar10...(7)

[-- here, the carbon number to which Ar7 and Ar10 participate in a conjugated bond respectively and independently shows the aryl group of 4-20, or the heterocyclic compound radical of one organic functions. R21-R24 show independently the radical chosen from the group which consists of hydrogen, a cyano group, the alkyl group of carbon numbers 1-20, an alkoxy group, the aryl group of the alkylthio group; carbon numbers 6-20, aryloxy group, and a heterocyclic compound radical of carbon numbers 4-20, respectively. Ar8 and Ar9 are the adjoining radical and a radical which has two joint hands which form carbon-carbon bonding independently, respectively. It is chosen out of the aromatic compound radical of the carbon numbers 6-22 which participate in a conjugated bond, or the heterocyclic compound radical more than the six membered ring of the carbon numbers 4-20 containing a hetero atom. that whose number of the atom which exists succeeding the shortest path between the carbon atoms which have two joint hands in the chemical structure type of a radical, respectively is either 1, 3 or 5 is shown.]

[8] The organic fluorescence ingredient which has visible fluorescence by the solid state and is shown by the following formula (8).

[0016]

[Formula 16]



.... (8)

[-- here, Ar11 and Ar12 show the aryl group or heterocyclic compound radical which the carbon atomic number which participates in a conjugated bond becomes from four or more pieces [20 or less]. R25-R28 show the radical chosen from the group which consists of hydrogen, the alkyl group of carbon numbers 1-20, the aryl group of carbon numbers 6-20, a heterocyclic compound radical of carbon numbers 4-20, and a cyano group independently, respectively. R29-R36 -- hydrogen or the above [the substituent shown by the formula (6) given in 6] is shown]

[9] The organic electroluminescent element containing an organic fluorescence ingredient one or more kinds of macromolecule fluorescent substances with which this luminous layer is chosen as inter-electrode [which at least one side becomes from the anode plate and cathode of transparency or a translucent pair] from a macromolecule fluorescent substance [1], [2], [3], [4], [5], or given in [6] in the organic electroluminescent element which has a luminous layer at least and/or [7], or given in [8].

[10] The organic electroluminescent element containing an organic fluorescence ingredient one or more kinds of macromolecule fluorescent substances with which this luminous layer and/or an electron hole transportation layer are chosen as inter-electrode [which at least one side becomes from the anode plate and cathode of transparency or a translucent pair] from a macromolecule

fluorescent substance [1], [2], [3], [4], [5], or given in [6] in the organic electroluminescent element which has a luminous layer and an electron hole transportation layer at least and/or [7], or given in [8].

[11] The organic electroluminescent element given in [10] which prepared the layer which adjoins this luminous layer and contains an electron hole transportability compound between an anode plate and a luminous layer.

[12] The organic electroluminescent element containing an organic fluorescence ingredient one or more kinds of macromolecule fluorescent substances with which this luminous layer and/or an electronic transportation layer are chosen as inter-electrode [which at least one side becomes from the anode plate and cathode of transparency or a translucent pair] from a macromolecule fluorescent substance [1], [2], [3], [4], [5], or given in [6] in the organic electroluminescent element which has a luminous layer and an electronic transportation layer at least and/or [7], or given in [8].

To inter-electrode [which organic electroluminescent element [14] at least one side given in [12] which prepared the layer which adjoins this luminous layer and contains an electronic transportability compound between cathode and a luminous layer becomes from the anode plate and cathode of transparency or a translucent pair], at least [13] An electron hole transportation layer, In the organic electroluminescent element which has a luminous layer and an electronic transportation layer At least one layer among this electron hole transportation layer, a luminous layer, and an electronic transportation layer [1], The organic electroluminescent element containing an organic fluorescence ingredient one or more kinds of macromolecule fluorescent substances chosen from a macromolecule fluorescent substance [2], [3], [4], [5], or given in [6] and/or [7], or given in [8].

[15] The organic electroluminescent element given in [14] which prepared the layer which adjoins this luminous layer and contains an electron hole transportability compound between the layer which adjoins this luminous layer and contains an electronic transportability compound between cathode and a luminous layer, and an anode plate and a luminous layer.

[0017]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained to a detail. The giant-molecule fluorescent substance of this invention has fluorescence by the solid state, the number average molecular weight of polystyrene conversion is 103-107, and the repeat unit shown by the formula (1) is characterized by the whole thing included 2 to 100% with the repeat number of unit, including the repeat unit expressed with the above-mentioned formula (1) one or more kinds.

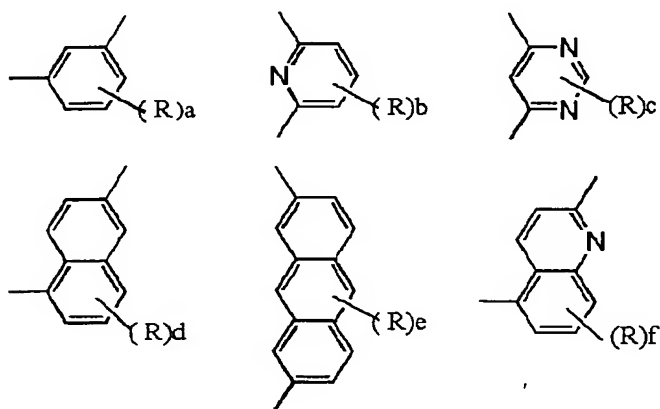
[0018] As Ar1 and Ar2 in this type (1) They are the radical which adjoins, respectively, and the radical which has two joint hands which form carbon-carbon bonding. It is a heterocyclic compound radical more than the six membered ring of the carbon numbers 4-20 in which the carbon number which participates in a conjugated bond contains the aromatic compound radical of 6-22, or a hetero atom. The number of the atom which exists succeeding the shortest path between the carbon atoms which have two joint hands in the chemical structure type of each radical is chosen independently of what is either 1, 3 or 5.

[0019] Moreover, as for this repeat unit (1), it is desirable to have combined with the adjoining radical through the vinylene radical shown by the formula (2).

[0020] concrete -- this -- as Ar1 and Ar2, the aromatic compound radical shown in the following-ization 17, the derivative radical or a heterocyclic compound radical, or its derivative radical is illustrated independently, respectively.

[0021]

[Formula 17]



[-- as for R, it is desirable that it is the substituent or cyano group shown by the above-mentioned formula (6), and is the radical chosen from the group which consists of the alkyl group of carbon numbers 1-20, an alkoxy group, the aryl group of the alkylthio group; carbon numbers 6-18, a heterocyclic compound radical of the aryloxy group; carbon numbers 4-14, and a cyano group here. Moreover, a-f expresses the number of substituents and a is the number with which the integer of 0 to 2 and d were chosen for the integer of 0 to 3, and c, and the integer of 0 to 8 and f were chosen [the integer of 0 to 4, and b] for the integer of 0 to 6, and e from the integer of 0 to 5. Moreover, when several a of a substituent - f are plurality, the substituent R concerned may be mutually the same, or may differ.]

[0022] 1, 3-phenylene group, 2, 5-naphthalenylene radical, 2, 6-pyridine-diyl radical, 2, and 5-quinoline-diyl radicals or those nuclear substitution derivatives are desirable in these. One kind or two kinds or more can be chosen from these inside.

[0023] It is the radical independently chosen from the group which consists of hydrogen, a cyano group, the alkyl group of carbon numbers 1-20, an alkoxy group, the aryl group of the alkylthio group; carbon numbers 6-20, aryloxy group; and a heterocyclic compound radical of carbon numbers 4-20, respectively as R1 and R2 which are combined with the vinylene radical in this type (2). As an alkyl group of carbon numbers 1-20, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, butyl, a pentyl radical, a hexyl group, a heptyl radical, an octyl radical, a decyl group, the dodecyl, etc. are mentioned, and, specifically, a methyl group, an ethyl group, a pentyl radical, a hexyl group, a heptyl radical, and an octyl radical are desirable. As an aryl group, they are a phenyl group, and C1 - a C14 alkoxy phenyl group (it is shown that C1-C14 are carbon numbers 1-14.). The same is said of the following. C1 - C14 alkylphenyl radical, 1-naphthyl group, 2-naphthyl group, etc. are illustrated. As a heterocyclic compound radical, 2-pyridyl radical, 2-quinolyl radical, a thienyl group, etc. are illustrated. In these, hydrogen and a cyano group are still more desirable.

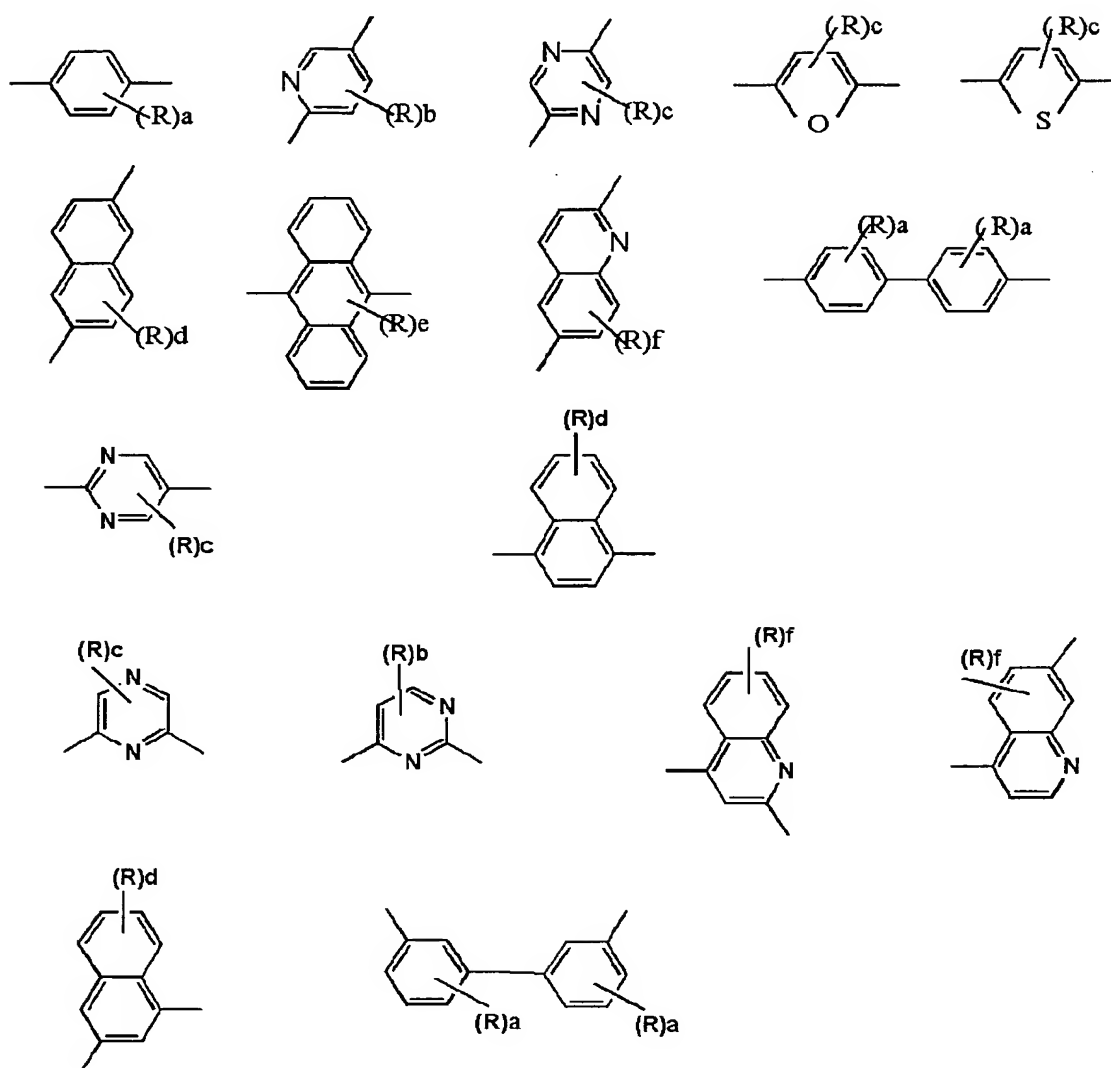
[0024] Moreover, it has fluorescence by the solid state, the number average molecular weight of polystyrene conversion is 103-107, and, as for the giant-molecule fluorescent substance of this invention, it is desirable that the repeat unit shown by the formula (1) one or more kinds, including respectively the repeat unit expressed with the above-mentioned formula (1) and the above-mentioned formula (3) is that in which the whole is contained 2 to 50% with the repeat number of unit.

[0025] As Ar3 in the above-mentioned formula (3), it is the radical which adjoins, respectively, and the radical which has two joint hands which form carbon-carbon bonding, and is the radical chosen from the group shown by the heterocyclic compound radical of the carbon numbers 4-20 containing the aromatic compound radical or hetero atom of carbon numbers 6-22 which participates in a conjugated bond, and it is still more desirable to have combined with the radical which adjoins through the vinylene radical shown by the formula (2).

[0026] Specifically, this radical illustrated by the above-ization 17 as Ar3, the aromatic compound radical shown in the following-ization 18, the derivative radical or a heterocyclic compound radical, or its derivative radical is illustrated.

[0027]

[Formula 18]



[-- as for R, it is desirable that it is the substituent or cyano group shown by the above-mentioned formula (6), and is the radical chosen from the group which consists of the alkyl group of carbon numbers 1-20, an alkoxy group, the aryl group of the alkylthio group; carbon numbers 6-18, heterocyclic compound radical [of the aryloxy group; carbon numbers 4-14], and a cyano group here. Moreover, a-f expresses the number of substituents and a is the number with which the integer of 0 to 2 and d were chosen for the integer of 0 to 3, and c, and the integer of 0 to 8 and f were chosen [the integer of 0 to 4, and b] for the integer of 0 to 6, and e from the integer of 0 to 5. Moreover, when several a of a substituent - f are plurality, the substituent R concerned may be mutually the same, or may differ.]

[0028] - biphenylene radical, 9, 10-anthrylene group, 2, 5-pyridine-diyl radical, 2, and 5-thienylene radical or those nuclear substitution derivative; or 1, 3-phenylene group, 2, 5-naphthalenylene radical, and 1, 4-phenylene group, 2, 6-naphthalenylene radical, 4, and 4 '3, 3'-biphenylene radical, 2, 6-pyridine-diyl radical, 2, and 6-quinoline-diyl radicals or those derivatives are desirable in these. A - biphenylene radical, and 1, 4-phenylene group, 2, 5-pyridine-diyl radical, 2, 5-thienylene radical, 4, and 4 '3, 3'-biphenylene radical, 1, 3-phenylene group, 2, a 6-pyridine-diyl radical, 2, 4-quinoline-diyl radicals, or those derivatives are mentioned still more preferably. One kind or two kinds or more can be chosen from these inside.

[0029] Moreover, the giant-molecule fluorescent substance of this invention has fluorescence by the solid state, and the repeat unit shown by the formula (4) is included for the whole 4 to 100% with the repeat number of unit, including the repeat unit which the number average molecular weight of polystyrene conversion is 103-107, and is expressed with the above-mentioned formula (4) one or more kinds. Ar₄ in this type (4) shows the same radical as the radical shown by the above-mentioned

formula (3). Moreover, Ar5 shows the same repeat unit as the repeat unit shown by the above-mentioned formula (1). Moreover, R3-R6 which were combined with the vinylene radical of a formula (4) are a radical independently chosen from the group which consists of hydrogen, a cyano group, the alkyl group of carbon numbers 1-20, an alkoxy group, the aryl group of the alkylthio group; carbon numbers 6-20, aryloxy group;, and a heterocyclic compound radical of carbon numbers 4-20, respectively. The specifically same radical as R1 combined with the vinylene radical of a formula (2) or R2 is illustrated.

[0030] As for the sum total of the repeat unit shown by this formula (1), it is desirable 2 of all repeat units - that it is [100 mol] 10 - 100-mol % although it is % and is based also on the structure of a repeat unit.

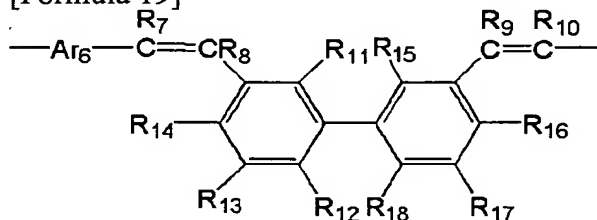
[0031] The sum total of the repeat unit shown by this formula (3) exceeds 50-mol% of all repeat units, it is desirable that it is less than [98 mol %], although based also on the structure of a repeat unit, 50-mol % is exceeded and it is still more desirable that it is less than [90 mol %].

[0032] As for the sum total of the repeat unit shown by this formula (4), it is still more desirable 4 of all repeat units - that it is [100 mol] 20 - 100-mol % although it is % and is based also on the structure of a repeat unit.

[0033] Moreover, the giant-molecule fluorescent substance of this invention has visible fluorescence by the solid state, and is characterized by the sum total of those repeat units being less than [of all repeat units / more than 10 mol % 100 mol %] in the giant-molecule fluorescent substance whose number average molecular weight of polystyrene conversion is 103 to 107, including the repeat unit shown by the following formula (5) one or more kinds.

[0034]

[Formula 19]



.... (5)

[0035] The arylene radical or heterocyclic compound radical which the carbon atomic number which participates in a conjugated bond becomes from four or more pieces [20 or less] as Ar6 is shown. Specifically, the compound radical shown in the above-izing 17 and ** 18 or its derivative radical is illustrated. R7-R10 show the radical chosen from the group which consists of hydrogen, the alkyl group of carbon numbers 1-20, the aryl group of carbon numbers 6-20, a heterocyclic compound radical of carbon numbers 4-20, and a cyano group independently, respectively. The specifically same radical as R1 combined with the vinylene radical of a formula (2) or R2 is illustrated.

Moreover, R11-R18 show the substituent shown by hydrogen or the above-mentioned formula (6).

[0036] Although not limited, if the polymerization active group remains as it is, since the luminescence property and life when making it a component may fall, as for especially the end group of the macromolecule fluorescent substance used for this invention, being protected by the stable radical is desirable. What has the conjugated bond which followed the conjugation structure of a principal chain is more desirable, for example, the structure combined with the aryl group or the heterocyclic compound radical through a vinylene radical is illustrated. It is [0037] as which the radical which the specifically same aromatic compound radical as Ar7 or ten Ar(s) which are shown by the above-mentioned formula (7), or they and a vinylene radical combined is illustrated. [the derivative radical, and] In these, a phenyl group, 1-naphthyl group, 9-anthryl radical, 2-pyridyl radical, 2-thienyl group, an oxadiazolyl radical, a benzoxazolyl radical, 4-(N and N-diphenylamino) phenyl group, 1-pyrenyl radical, 2-fluorenyl group, 2-quinolyl radical, 4-(9-carbazolyl) phenyl group, a 9-phenyl-3-carbazolyl radical, 3-peri RENIRU radicals, or those derivatives are desirable. Still more preferably 1-naphthyl group, 9-anthryl radical, an oxadiazolyl radical, 4-(N and N-diphenylamino) phenyl group, 1-pyrenyl radical, 2-fluorenyl group, 2-quinolyl radical, 4-(9-carbazolyl) phenyl group, a 9-phenyl-3-carbazolyl radical, 3-peri RENIRU radicals or those

derivatives are mentioned, and 1-naphthyl group, 9-anthryl radical, 1-pyrenyl radical, 2-fluorenyl group, and 3-peri RENIRU radical are mentioned especially preferably.

[0038] The degree of polymerization of the giant-molecule fluorescent substance of this invention will not be limited especially if molecular weight is 103-107 in polystyrene conversion, but it changes also with repeat structure or its rate. from the point of membrane formation nature -- general -- the total number of repeat structure -- desirable -- 2-10000 -- further -- desirable -- 3-3000 -- it is 4-2000 especially preferably. Here, molecular weight is the number average molecular weight of the polystyrene conversion which used chloroform as the solvent and asked for it with gel permeation chromatography (GPC).

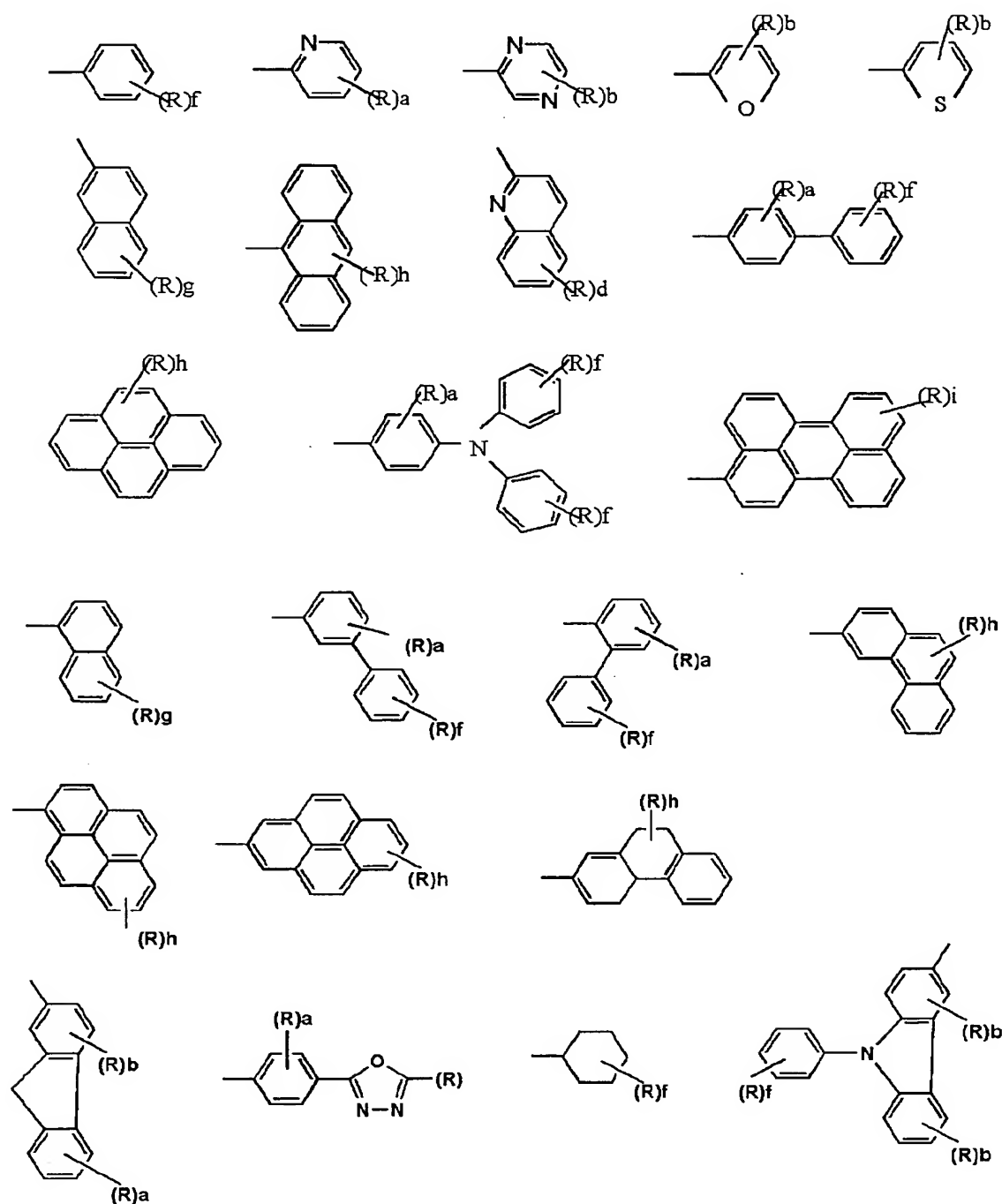
[0039] in addition, the macromolecule fluorescent substance of this invention -- a formula (1), (3), (4), and (5) -- it may be the polymer or copolymer which comes out, respectively and consists of a repeat unit shown, and you may be the macromolecule which in the case of a copolymer may be random, a block, or a graft copolymer and has those in-between structures, for example, the random copolymer which wore block nature. From a viewpoint which obtains a copolymer with the high quantum yield of fluorescence, a random copolymer, and the block or graft copolymer which wore block nature is more desirable than a perfect random copolymer, a principal chain has branching, and, also in a certain case, three or more ends are contained.

[0040] On the other hand, the organic fluorescence ingredient of this invention is characterized by including the structure which has fluorescence by the solid state and is expressed with the above-mentioned formula (7). As Ar7 and Ar10 in this type (7), the carbon number which participates in a conjugated bond independently, respectively is the aryl group of 4-20, or the heterocyclic compound radical of one organic functions.

[0041] concrete -- this -- as Ar7 and Ar10, the aromatic compound radical shown in the following-ization 20, the derivative radical or a heterocyclic compound radical, or its derivative radical is illustrated independently, respectively.

[0042]

[Formula 20]



[-- as for R, it is desirable that it is the substituent or cyano group shown by the above-mentioned formula (6), and is the radical chosen from the group which consists of the alkyl group of carbon numbers 1-20, an alkoxy group, the aryl group of the alkylthio group; carbon numbers 6-18, heterocyclic compound radical [of the aryloxy group; carbon numbers 4-14], and a cyano group here. Moreover, a-i expresses the number of substituents, a is the integer of 0 to 4 and b is the number with which the integer of 0 to 5 and g were chosen for the integer of 0 to 6, and f, and the integer of 0 to 9 and i were chosen [the integer of 0 to 3, and d] for the integer of 0 to 7, and h from the integer of 0 to 11. Moreover, when several a of a substituent - i are plurality, the substituent R concerned may be mutually the same, or may differ.]

[0043] In these, a phenyl group, 1-naphthyl group, 9-anthryl radical, 2-pyridyl radical, 2-thienyl group, 4-(N and N-diphenylamino) phenyl group, 1-pyrenyl radical, 2-quinolyl radical, 4-(9-carbazolyl) phenyl group, 3-peri RENIRU radicals, or those derivatives are desirable. Still more preferably, 1-naphthyl group, 9-anthryl radical, 4-(N and N-diphenylamino) phenyl group, 1-pyrenyl

radical, 2-fluorenyl group, 2-quinolyl radical, 3-peri RENIRU radicals, or those derivatives are mentioned, and 1-naphthyl group, 9-anthryl radical, 1-pyrenyl radical, 2-fluorenyl group, and 3-peri RENIRU radical are mentioned especially preferably. One kind or two kinds or more can be chosen from these inside.

[0044] It is the radical independently same respectively as Ar8 and Ar9 in this formula (7) as Ar1 or Ar2 which are shown by the above-mentioned formula (1).

[0045] It is the radical independently chosen from the group which consists of hydrogen or a cyano group, the alkyl group of carbon numbers 1-20, an alkoxy group, the aryl group of the alkylthio group; carbon numbers 6-20, aryloxy group;, and a heterocyclic compound radical of carbon numbers 4-20 as R21-R24 in this type (7), respectively. The specifically same radical as R1 combined with the vinylene radical of a formula (2) or R2 is illustrated.

[0046] Moreover, the organic fluorescence ingredient of this invention has visible fluorescence by the solid state, and is shown by the above-mentioned formula (8). Ar11 and Ar12 show the aryl group or heterocyclic compound radical which the carbon atomic number which participates in a conjugated bond becomes from four or more pieces [20 or less]. Ar11 and Ar12 are the same radicals as Ar7 or Ar10 of the above-mentioned formula (7) independently, respectively, and, specifically, the aromatic compound radical shown in the above-ization 20, the derivative radical or a heterocyclic compound radical, or its derivative radical is illustrated. R25-R28 show the radical chosen from the group which consists of hydrogen, the alkyl group of carbon numbers 1-20, the aryl group of carbon numbers 6-20, a heterocyclic compound radical of carbon numbers 4-20, and a cyano group independently, respectively. The specifically same radical as R1 combined with the vinylene radical of a formula (2) or R2 is illustrated. R29-R36 show the substituent shown by hydrogen or the above-mentioned formula (6).

[0047] It can be made to be able to dissolve in a solvent and the organic fluorescence ingredient and macromolecule fluorescent substance of this invention can be formed. As a good solvent to this organic fluorescence ingredient and this giant-molecule fluorescent substance, chloroform, a methylene chloride, a dichloroethane, a tetrahydrofuran, toluene, a xylene, etc. are illustrated. although based also on the structure and molecular weight of an organic fluorescence ingredient and a macromolecule fluorescent substance -- usually -- these solvents -- more than 0.1wt% -- it can be made to dissolve In the case of organic EL device creation, when the charge transportation ingredient which mentions this solution later that what is necessary is just for the desiccation after spreading to remove a solvent when forming membranes from a solution by using the organic fluorescence ingredient and/or macromolecule fluorescent substance of such organic solvent fusibility is mixed, the same technique can be applied, and it is very advantageous to it on manufacture.

[0048] A macromolecule including the repeat unit shown [as the manufacture approach of the organic fluorescence ingredient of this invention and a macromolecule fluorescent substance] by the carbon-carbon double bond formation reaction by the compound shown by the formula (5) or the formula (1), (3), and (4), for example is compounded. What is necessary is just to make it react in composition of a macromolecule fluorescent substance with the monomer which forms an end group succeedingly, when making an end group into a specific stable radical. Moreover, an end group can also be introduced by performing a polymerization reaction under existence of the monomer which forms an end group. the reaction which forms the carbon-carbon double bond used by this invention -- a Wittig reaction, a dehydrohalogenation method, a sulfonium salt part solution method, and Heck -- law, a Knoevenagel reaction, etc. are illustrated. The approach by the Wittig reaction is [among these] desirable in respect of control of a reaction, or yield.

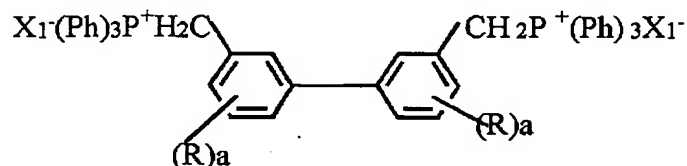
[0049] The diphosphonium salt compound shown by the mono-aldehyde compound shown, for example by the formula (9) and the formula (10) is made to react in composition of the organic fluorescence ingredient in a Wittig reaction. The radical from which the same radical also differs is sufficient as Ar13. Two or more kinds of mono-aldehyde compounds and/or two or more kinds of diphosphonium salt compounds may be used.

[0050]

[Formula 21] Ar13-CHO (9)

[0051]

[Formula 22]



.... (10)

[-- here, Ar13 shows the aryl group or heterocyclic compound radical which the carbon atomic number which participates in a conjugated bond becomes from four or more pieces [20 or less]. Moreover, as for R, it is desirable that it is the substituent or cyano group shown by the above-mentioned formula (6), and is the radical chosen from the group which consists of the alkyl group of carbon numbers 1-20, an alkoxy group, the aryl group of the alkylthio group; carbon numbers 6-18, heterocyclic compound radical [of the aryloxy group; carbon numbers 4-14];, and a cyano group. Moreover, a is the number which showed the number of substituents and was chosen from the integer of 0 to 4. Moreover, when several a is the plurality of a substituent, the substituent R concerned may be mutually the same, or may differ. As for X1, halogenide ion etc. is illustrated with a counter ion. Ph is a phenyl group.]

[0052] The diphosphonium salt compound shown by the dialdehyde compound shown, for example by the formula (11) and the formula (12) is made to react in composition of the giant-molecule fluorescent substance in a Wittig reaction. The radical from which the same radical also differs is sufficient as Ar14. Furthermore, if two or more kinds of dialdehyde compounds and/or two or more kinds of diphosphonium salt compounds are used, all the copolymer of them will be obtained.

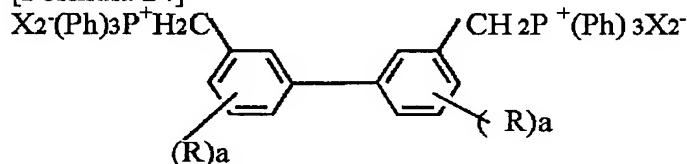
[0053]

[Formula 23]

OHC-Ar14-CHO (11)

[0054]

[Formula 24]



.... (11)

[-- here, Ar14 is chosen from the radical shown by Ar3 in a formula (2). As for R, it is desirable that it is the substituent or cyano group shown by the above-mentioned formula (6), and is the radical chosen from the group which consists of the alkyl group of carbon numbers 1-20, an alkoxy group, the aryl group of the alkylthio group; carbon numbers 6-18, heterocyclic compound radical [of the aryloxy group; carbon numbers 4-14];, and a cyano group. Moreover, a is the number which showed the number of substituents and was chosen from the integer of 0 to 4. Moreover, when several a is the plurality of a substituent, the substituent R concerned may be mutually the same, or may differ. As for X2, halogenide ion etc. is illustrated with a counter ion. Ph is a phenyl group.]

[0055] What is necessary is just to make it react in composition of a macromolecule fluorescent substance with 1 organic-functions compound which forms an end group succeedingly, after carrying out a polymerization or carrying out a polymerization under existence of 1 organic-functions compound, when making an end group into a specific stable radical. This 1 organic-functions compound is suitably chosen by some of monomers used for the reaction, when the polycondensation of two kinds of monomers from which the reaction to be used or a functional group differs is carried out. Namely, what is necessary is just to make it react at a Wittig reaction with 1 organic-functions compound which forms an end group succeedingly, after making dialdehyde and a diphosphonium salt react, or making dialdehyde and a diphosphonium salt react under existence of 1 organic-functions compound and carrying out a polymerization. At a Wittig reaction, since an end is phosphonium salt or an aldehyde, specifically, an aldehyde group or phosphonium salt is chosen to each.

[0056] The synthesis method of the arylene vinylene system copolymer which is one example of the

giant-molecule fluorescent substance of this invention is explained still more concretely. When obtaining an arylene vinylene system copolymer by the Wittig reaction, specifically [*****] A screw (halogenation methyl) compound, 4 [for example,], the 4'-screw (3-phenyl propyloxy) -3, and a 3'-screw (bromomethyl) biphenyl First, the inside of an N.N-dimethylformamide solvent, By the Wittig reaction to which it is made to react with triphenyl phosphine, phosphonium salt is compounded, and condensation of this and a dialdehyde compound, for example, the terephthal aldehyde, is carried out among ethyl alcohol using lithium ethoxide The example from which an arylene vinylene system copolymer is obtained is given. If two or more kinds of diphosphonium salts and/or two or more kinds of dialdehyde compounds are made to react, all the copolymer of them will be obtained.

[0057] Furthermore, the example from which the copolymer which had the end permuted is obtained by the Wittig reaction to which it is the conditions that a diphosphonium salt is superfluous, for example, condensation of a diphosphonium salt and the dialdehyde is carried out among ethyl alcohol using lithium ethoxide is given the bottom of a mono-aldehyde compound, for example, 1-pyrene carboxy aldehyde existence. Moreover, since the purity affects a luminescence property when using these polymers as a luminescent material of an organic EL device, it is desirable after composition to carry out purification processing of judgment by reprecipitation purification and the chromatography etc.

[0058] About the structure of the organic EL device created using the organic fluorescence ingredient or macromolecule fluorescent substance of this invention, if the luminescent material which consists of the organic fluorescence ingredient or macromolecule fluorescent substance of this invention is used into the luminous layer which at least one side prepares in inter-electrode [of transparence or a translucent pair], there will be especially no limit and well-known structure will be adopted. For example, the thing of structure which has the electrode of a pair to both sides of a luminous layer which consist of mixture of the luminous layer which consists of this organic fluorescence ingredient or this macromolecule fluorescent substance, this organic fluorescence ingredient, or a this macromolecule fluorescent substance and a charge transportation ingredient (the generic name of an electronic transportation ingredient and an electron hole transportation ingredient is meant), What carried out the laminating of the electron hole transportation layer which contains an electron hole transportation ingredient between an electronic transportation layer, and/or the anode plate and luminous layer which furthermore contain an electronic transportation ingredient between cathode and a luminous layer is illustrated.

[0059] Moreover, a luminous layer and a charge transportation layer are contained in this invention also when combining the case and two or more layers of one layer. Furthermore, mixed use of the luminescent material other than this macromolecule fluorescent substance stated to a luminous layer below may be carried out. Moreover, it can also consider as the layer which made the high molecular compound distribute this organic fluorescence ingredient or this macromolecule fluorescent substance, and/or a charge transportation ingredient.

[0060] The charge transportation ingredient used with the organic fluorescence ingredient or macromolecule fluorescent substance of this invention, Namely, a thing well-known as an electronic transportation ingredient or an electron hole transportation ingredient can be used. Although not limited especially, as an electron hole transportation ingredient A pyrazoline derivative, an arylamine derivative, A stilbene derivative, a triphenyl diamine derivative, etc. are illustrated. As an electronic transportation ingredient An OKISA diazole derivative, Anthra quinodimethan or its derivative, a benzoquinone, or its derivative, A naphthoquinone or its derivative, anthraquinone, or its derivative, tetracyano ANSURA quinodimethan or its derivative, and full -- me -- non, the metal complex of a derivative, diphenyl dicyano ethylene or its derivative, a diphenoquinone derivative, 8-hydroxyquinoline, or its derivative etc. is illustrated.

[0061] Specifically, what is indicated by JP,63-70257,A, a 63-175860 official report, JP,2-135359,A, 2-135361, 2-209988, 3-37992, and the 3-152184 official report is illustrated. As an electron hole transportation ingredient, the metal complex of an OKISA diazole derivative, a benzoquinone or its derivative, anthraquinone, its derivative, 8-hydroxyquinoline, or its derivative is desirable as a triphenyl diamine derivative and an electronic transportation ingredient. especially -- as an electron hole transportation ingredient -- as a 4 and 4'-screw (N(3-methylphenyl)-N-phenylamino) biphenyl

and an electronic transportation ingredient -- 2-(4-biphenyl)-5-(4-t-butylphenyl)-1,3,4-OKISA diazole, a benzoquinone, anthraquinone, and tris (eight quinolinol) aluminum are desirable.

[0062] What is necessary is just to use the compound of electronic transportability, the compound of electron hole transportability, or both for coincidence among these. These may be used independently, and may mix and use two or more kinds. What is necessary is just to form a charge transportation layer using these charge transportation ingredients, when preparing a charge transportation layer (the generic name of an electron hole transportation layer and an electronic transportation layer is meant.) between a luminous layer and an electrode.

[0063] Moreover, what is necessary is just to decide suitably in consideration of them in the amount range which does not check sufficient membrane formation nature and a luminescence property, since the amount of the charge transportation ingredient used changes with classes of compound to be used etc. when mixing and using a charge transportation ingredient for a luminous layer. Usually, 1 - 40 % of the weight is 2 - 30 % of the weight desirable still more preferably to luminescent material.

[0064] Although not limited especially as a well-known luminescent material which can be used with the organic fluorescence ingredient or macromolecule fluorescent substance of this invention, coloring matter; 8-hydroxyquinoline [, such as a naphthalene derivative, an anthracene or its derivative, perylene or its derivative; poly methine system, a xanthene system, a coumarin system, and a cyanine system,] or metal complex; aromatic amine [of the derivative], tetra-phenyl cyclopentadiene, or its derivative; a tetra-phenyl butadiene, or its derivative can be used, for example. Specifically, well-known things, such as what is indicated by JP,57-51781,A and the 59-194393 official report, are usable.

[0065] Next, the typical production approach of the organic EL device using the organic fluorescence ingredient or macromolecule fluorescent substance of this invention is described. With the electrode of a pair which consists of an anode plate and cathode, the thing in which transparence or a translucent electrode was formed on transparence substrates, such as glass and a transparent plastic, is used as transparence or a translucent electrode. As an ingredient of an anode plate, the conductive metallic-oxide film, a translucent metal thin film, etc. are used. The film (NESA etc.) created using the electrically conductive glass which specifically consists of indium tin oxide (ITO), tin oxide, etc., Au, Pt, Ag, Cu, etc. are used. As the production approach, a vacuum deposition method, the sputtering method, plating, etc. are used.

[0066] Subsequently, the luminous layer containing the above-mentioned organic fluorescence ingredient and/or a macromolecule fluorescent substance, or this luminescent material and a charge transportation ingredient is formed as a luminescent material on this anode plate. As the formation approach, the applying methods, such as the spin coating method which uses the melting liquid, solution, or mixed liquor of these ingredients, the casting method, a dipping method, the bar coat method, the roll coat method, the gravure coat method, a flexographic printing method, and a spray coating method, are illustrated. Especially the thing for which a solution or mixed liquor is formed by the applying methods, such as a spin coating method, the casting method, a dipping method, the bar coat method, the roll coat method, the gravure coat method, a flexographic printing method, and a spray coating method, is desirable.

[0067] As thickness of a luminous layer, 1nm - 1 micrometer is 2nm - 500nm still more preferably preferably. In order to raise current density and to gather luminous efficiency, the range of 5-200nm is desirable. In addition, preferably is [carrying out stoving at the temperature of 60-200 degrees C still more preferably] desirable, since preferably removes a solvent when it thin-film-izes by the applying method 30-300 degrees C under reduced pressure or an inert atmosphere. Moreover, when carrying out the laminating of this luminous layer and the charge transportation layer, after forming an electron hole transportation layer and/or preparing a luminous layer on an anode plate before preparing a luminous layer by the above-mentioned membrane formation approach, it is desirable to form an electronic transportation layer on it.

[0068] Although not limited, especially as the membrane formation approach of a charge transportation layer The vacuum deposition method from a powder condition, Or the spin coating method after melting in a solution, the casting method, The applying methods, such as a dipping method, the bar coat method, and the roll coat method, or the spin coating method after mixing the

high molecular compound and the charge transportation ingredient in the state of a solution condition or melting and making it distribute, The applying methods, such as the casting method, a dipping method, the bar coat method, and the roll coat method, can be used. Especially as a high molecular compound to mix, although not limited, what has the absorption desirable what does not check charge transportation to the degree of pole and not strong to the light is used suitably. If it is the high molecular compound of charge transportability, even if it does not mix with a low-molecular charge transportation ingredient, it can use for a charge transportation layer.

[0069] As this high molecular compound, Pori (N-vinylcarbazole), the poly aniline or its derivative, the poly thiophene or its derivative, Pori (p-phenylenevinylene) or its derivative, Pori (2, 5-thienylene vinylene) or its derivative, a polycarbonate, polyacrylate, polymethylmethacrylate, polystyrene, a polyvinyl chloride, or a polysiloxane is illustrated, for example. It is desirable to use the applying method in that membranes can be formed easily.

[0070] About the thickness of a charge transportation layer, although thickness which a pinhole does not generate at least is required, if not much thick, resistance of a component increases and high driver voltage is not needed and desirable. Therefore, 1nm - 1 micrometer of 2nm - 500nm of thickness of a charge transportation layer is 5nm - 200nm especially preferably still more preferably preferably.

[0071] Subsequently, an electrode is prepared on a luminous layer or an electronic transportation layer. This electrode turns into electron injection cathode. Especially as the ingredient, although not limited, the small ingredient of ionization energy is desirable. For example, aluminum, In, Mg, calcium, Li, a Mg-Ag alloy, an In-Ag alloy, a Mg-In alloy, a Mg-aluminum alloy, a Mg-Li alloy, an aluminum-Li alloy, an aluminum-calcium alloy, a graphite thin film, etc. are used. A vacuum deposition method, the sputtering method, etc. are used as the production approach of cathode.

[0072]

[Function] In this invention, it is thought that it becomes strong fluorescence and the fluorescence of especially strong blue - green that this organic fluorescence ingredient or this giant-molecule fluorescent substance is excellent as a luminescent material since it has the specific structure of 3 and 3'-beer RIREN. Moreover, high thermal resistance and a long lasting organic EL device can be produced with high luminous efficiency very easily from the ability of the luminous layer which was easily excellent in homogeneity by the applying method to be formed.

[0073]

[Example] Although an example is hereafter shown in order to explain this invention to a detail further, this invention is not limited to these. Here, about number average molecular weight, the number average molecular weight of polystyrene conversion was calculated with gel permeation chromatography (GPC) by using chloroform as a solvent.

[0074] Example 1 <composition of organic fluorescence ingredient 1> 3, the 3'-screw (bromomethyl) -4, and the 4'-screw (3-phenyl propyloxy) biphenyl were made to react with the inside of an N.N-dimethylformamide solvent, and triphenyl phosphine, and phosphonium salt was compounded. 4.53g of phosphonium salt and obtained 1-pyrene carboxy aldehyde 1.96g were dissolved in ethanol / 80g of toluene (1/1) mixed solvents. 25ml of solutions which mixed beforehand 5ml of lithium methoxide methanol solutions and ethyl alcohol 20ml 12% was dropped at this phosphonium salt, and the ethanol / toluene mixed solution of an aldehyde at the room temperature. Then, it was made to react at a room temperature for 4 hours.

[0075] Precipitate was collected after carrying out overnight neglect at a room temperature. Next, ethanol / water mixed solvent washing and washed [ethanol] this precipitate by ethanol to washing and a pan continuously. Reduced pressure drying of this was carried out, and 2.6g of organic fluorescence ingredients was obtained. This organic fluorescence ingredient is called the organic fluorescence ingredient 1. About the structure of this organic fluorescence ingredient 1, it checked by ¹H-NMR and the IR spectrum.

[0076] Example 2 <composition of giant-molecule fluorescent substance 1> 3, 3'-screw (bromomethyl) - 4 and a 4'-screw (3-phenyl propyloxy) biphenyl were made to react with the inside of an N.N-dimethylformamide solvent, and triphenyl phosphine, and phosphonium salt was compounded. 5.66g of phosphonium salt, obtained terephthal aldehyde 0.54g, and 1-pyrene carboxy aldehyde 0.69g were dissolved in ethanol / 80g of toluene (1/1) mixed solvents. 25ml of solutions

which mixed beforehand 5ml of lithium methoxide methanol solutions and ethyl alcohol 20ml 12% was dropped at this phosphonium salt, and the ethanol / toluene mixed solution of an aldehyde at the room temperature. Then, it was made to react at a room temperature for 5 hours.

[0077] The generated precipitate was collected after carrying out overnight neglect at a room temperature. Next, this precipitate was washed by ethanol. Next, this precipitate was dissolved in toluene, ethanol was added to this and reprecipitation purification was carried out. Reprecipitation purification was performed twice. Reduced pressure drying of this was carried out, and 1.4g of polymers was obtained. The obtained polymer is called the macromolecule fluorescent substance 1. The number average molecular weight of polystyrene conversion of this giant-molecule fluorescent substance 1 was 3.3×10^3 . About the structure of this macromolecule fluorescent substance 1, it checked by $^1\text{H-NMR}$ and the IR spectrum.

[0078] Example 3 <composition of giant-molecule fluorescent substance 2> 3, 3'-screw (bromomethyl) - 4 and a 4'-screw (3-phenyl propyloxy) biphenyl were made to react with the inside of an N,N-dimethylformamide solvent, and triphenyl phosphine, and phosphonium salt was compounded. 5.66g of phosphonium salt, obtained isophthal aldehyde 0.54g, and 1-pyrene carboxy aldehyde 0.51g were dissolved in ethanol / 80g of toluene (1/1) mixed solvents. Next, 25ml of solutions which mixed beforehand 5ml of lithium methoxide methanol solutions and ethyl alcohol 20ml 12% was dropped at this phosphonium salt, and the ethanol / toluene mixed solution of an aldehyde at the room temperature. Then, it was made to react at a room temperature for 5 hours.

[0079] The generated precipitate was collected after carrying out overnight neglect at a room temperature. Next, this precipitate was washed by ethanol. Next, this precipitate was dissolved in toluene, ethanol was added to this and reprecipitation purification was carried out. Reprecipitation purification was performed twice. Reduced pressure drying of this was carried out, and 1.7g of polymers was obtained. The obtained polymer is called the macromolecule fluorescent substance 2. The number average molecular weight of polystyrene conversion of this giant-molecule fluorescent substance 2 was 2.1×10^3 . About the structure of this macromolecule fluorescent substance 2, it checked by $^1\text{H-NMR}$ and the IR spectrum.

[0080] Example 4 <composition of giant-molecule fluorescent substance 3> 3, 3'-screw (bromomethyl) - 4 and a 4'-screw (3-phenyl propyloxy) biphenyl were made to react with the inside of an N,N-dimethylformamide solvent, and triphenyl phosphine, and phosphonium salt was compounded. 4.53g of obtained phosphonium salt, 0.96g of phosphonium salt of 2 and 5-diethyl oxy--p-xylylene dichloride which compounded like the above and was obtained, terephthal aldehyde 0.58g, and 1-pyrene carboxy aldehyde 0.35g were dissolved in ethanol / 80g of toluene (1/1) mixed solvents. Next, 25ml of solutions which mixed beforehand 5ml of lithium methoxide methanol solutions and ethyl alcohol 20ml 12% was dropped at this phosphonium salt, and the ethanol / toluene mixed solution of an aldehyde at the room temperature. Then, it was made to react at a room temperature for 5 hours.

[0081] The generated precipitate was collected after carrying out overnight neglect at a room temperature. Next, this precipitate was washed by ethanol. Next, this precipitate was dissolved in toluene, ethanol was added to this and reprecipitation purification was carried out. Reprecipitation purification was performed twice. Reduced pressure drying of this was carried out, and 1.4g of polymers was obtained. The obtained polymer is called the macromolecule fluorescent substance 3. The number average molecular weight of polystyrene conversion of this giant-molecule fluorescent substance 3 was 2.7×10^3 . About the structure of this macromolecule fluorescent substance 3, it checked by $^1\text{H-NMR}$ and the IR spectrum.

[0082] Example 5 <composition of giant-molecule fluorescent substance 4> 3, 3'-screw (bromomethyl) - 4 and a 4'-screw (3-phenyl propyloxy) biphenyl were made to react with the inside of an N,N-dimethylformamide solvent, and triphenyl phosphine, and phosphonium salt was compounded. 2.26g of obtained phosphonium salt, 2.87g of phosphonium salt of 2 and 5-diethyl oxy--p-xylylene dichloride which compounded similarly and was obtained, terephthal aldehyde 0.58g, and 1-pyrene carboxy aldehyde 0.35g were dissolved in ethanol / 80g of toluene (1/1) mixed solvents. Next, 25ml of solutions which mixed beforehand 5ml of lithium methoxide methanol solutions and ethyl alcohol 20ml 12% was dropped at this phosphonium salt, and the ethanol / toluene mixed solution of an aldehyde at the room temperature. Then, it was made to react at a room

temperature for 5 hours.

[0083] The generated precipitate was collected after carrying out overnight neglect at a room temperature. Next, this precipitate was washed by ethanol. Next, this precipitate was dissolved in toluene, ethanol was added to this and reprecipitation purification was carried out. Reprecipitation purification was performed twice. Reduced pressure drying of this was carried out, and 1.4g of polymers was obtained. The obtained polymer is called the macromolecule fluorescent substance 4. The number average molecular weight of polystyrene conversion of this giant-molecule fluorescent substance 4 was 2.9×10^3 . About the structure of this macromolecule fluorescent substance 4, it checked by $^1\text{H-NMR}$ and the IR spectrum.

[0084] Example 6 <composition of giant-molecule fluorescent substance 5> 3, 3'-screw (bromomethyl) - 2, the 2'-screw (3-phenyl propyloxy) -1, and 1'-binaphthyl were made to react with the inside of an N,N-dimethylformamide solvent, and triphenyl phosphine, and phosphonium salt was compounded. 3.94g of obtained phosphonium salt, 0.76g of phosphonium salt of 2 and 5-dioctyl oxy--p-xylylene dichloride which compounded similarly and was obtained, terephthal aldehyde 0.47g, and 1-pyrene carboxy aldehyde 0.25g were dissolved in ethanol / 80g of toluene (1/1) mixed solvents. Next, 25ml of solutions which mixed beforehand 5ml of lithium methoxide methanol solutions and ethyl alcohol 20ml 12% was dropped at this phosphonium salt, and the ethanol / toluene mixed solution of an aldehyde at the room temperature. Then, it was made to react at a room temperature for 5 hours.

[0085] The generated precipitate was collected, after adding ethanol 100ml to this reaction mixture and carrying out overnight neglect at a room temperature. Next, this precipitate was washed by ethanol. This precipitate was dissolved in toluene after washing, ethanol was added to this and reprecipitation purification was carried out. Reprecipitation purification was performed twice. Reduced pressure drying of this was carried out, and 1.3g of polymers was obtained. The obtained polymer is called the macromolecule fluorescent substance 5. The number average molecular weight of polystyrene conversion of this giant-molecule fluorescent substance 5 was 3.2×10^3 . About the structure of this macromolecule fluorescent substance 5, it checked by $^1\text{H-NMR}$ and the IR spectrum.

[0086] Example 7 <composition of giant-molecule fluorescent substance 6> 3, 3'-screw (bromomethyl) - 4 and a 4'-screw (3-phenyl propyloxy) biphenyl were made to react with the inside of an N,N-dimethylformamide solvent, and triphenyl phosphine, and phosphonium salt was compounded. 6.45g of obtained phosphonium salt, 1.36g of phosphonium salt of 2 and 5-dioctyl oxy--p-xylylene dichloride which compounded similarly and was obtained, terephthal aldehyde 0.72g, and 4-(N and N-diphenylamino) benzaldehyde 0.98g were dissolved in ethanol / 120g of toluene (1/1) mixed solvents. Next, 40ml of solutions which mixed beforehand 8ml of lithium methoxide methanol solutions and ethyl alcohol 32ml 12% was dropped at this phosphonium salt, and the ethanol / toluene mixed solution of an aldehyde at the room temperature. Then, it was made to react at a room temperature for 3 hours.

[0087] The generated precipitate was collected after leaving it at an overnight room temperature. Next, this precipitate was washed by ethanol. This precipitate was dissolved in toluene after washing, ethanol was added to this and reprecipitation purification was carried out. Reprecipitation purification was performed twice. Reduced pressure drying of this was carried out, and 2.5g of polymers was obtained. The obtained polymer is called the macromolecule fluorescent substance 6. The number average molecular weight of polystyrene conversion of this giant-molecule fluorescent substance 6 was 3.2×10^3 . About the structure of this macromolecule fluorescent substance 6, it checked by $^1\text{H-NMR}$ and the IR spectrum.

[0088] Example 8 <composition of giant-molecule fluorescent substance 7> 3, 3'-screw (bromomethyl) - 4 and a 4'-screw (3-phenyl propyloxy) biphenyl were made to react with the inside of an N,N-dimethylformamide solvent, and triphenyl phosphine, and phosphonium salt was compounded. 2.26g of obtained phosphonium salt, 2.87g of phosphonium salt of 2 and 5-dioctyl oxy--p-xylylene dichloride which compounded similarly and was obtained, terephthal aldehyde 0.58g, and 4-(N and N-diphenylamino) benzaldehyde 0.41g were dissolved in ethanol / 80g of toluene (1/1) mixed solvents. Next, 25ml of solutions which mixed beforehand 5ml of lithium methoxide methanol solutions and ethyl alcohol 20ml 12% was dropped at this phosphonium salt,

and the ethanol / toluene mixed solution of an aldehyde at the room temperature. Then, it was made to react at a room temperature for 3 hours.

[0089] The generated precipitate was collected after leaving it at an overnight room temperature. Next, this precipitate was washed by ethanol. This precipitate was dissolved in toluene after washing, ethanol was added to this and reprecipitation purification was carried out. Reprecipitation purification was performed twice. Reduced pressure drying of this was carried out, and 2.5g of polymers was obtained. The obtained polymer is called the macromolecule fluorescent substance 7. The number average molecular weight of polystyrene conversion of this giant-molecule fluorescent substance 7 was 4.2×10^3 . About the structure of this macromolecule fluorescent substance 7, it checked by $^1\text{H-NMR}$ and the IR spectrum.

[0090] Example of comparison 1 <composition of organic fluorescence ingredient 2> 3, 3'-screw (bromomethyl) - Instead of the phosphonium salt which 4 and a 4'-screw (3-phenyl propyloxy) biphenyl were made to react with triphenyl phosphine, and obtained them among the N,N-dimethylformamide solvent, except having used 3.82g of phosphonium salt of 2 and 5-dioctyl oxy--p-xylylene dichloride, reaction, purification, and desiccation were performed by the same approach as an example 1, and 2g of organic fluorescence ingredients was obtained. The obtained compound is called the organic fluorescence ingredient 2. About the structure of this organic fluorescence ingredient 2, it checked by $^1\text{H-NMR}$ and the IR spectrum.

[0091] Example of comparison 2 <composition of giant-molecule illuminant 8> 3, 3'-screw (bromomethyl) - Instead of the phosphonium salt which 4 and a 4'-screw (3-phenyl propyloxy) biphenyl were made to react with triphenyl phosphine, and obtained them among the N,N-dimethylformamide solvent, except having used 3.8g of phosphonium salt of 2 and 5-dioctyl oxy--p-xylylene dichloride, a polymerization, purification, and desiccation were performed by the same approach as an example 2, and the giant-molecule fluorescent substance 1.7 weight section was obtained. The obtained polymer is called the macromolecule fluorescent substance 8. The number average molecular weight of polystyrene conversion of this giant-molecule fluorescent substance 8 was 3.7×10^3 . About the structure of this macromolecule fluorescent substance 8, it checked by $^1\text{H-NMR}$ and the IR spectrum.

[0092] The example 9 <measurement of absorption spectrum and fluorescence spectrum> organic fluorescence ingredients 1 and 2 and the macromolecule fluorescent substances 1-8 were able to be easily dissolved in chloroform. The spin coat of the chloroform solution was carried out on the quartz plate the 0.4%, and the thin film of a polymer was created. The ultraviolet and visible absorption spectrum and fluorescence spectrum of this thin film were measured using the Shimadzu recording spectrophotometer UV 365 and the Hitachi spectrophotofluorometer 850, respectively. The quantum yield of the acquired fluorescence is shown in Table 1 and Table 2. The organic fluorescence ingredient 1 was stronger than the organic fluorescence ingredient 2 as it was shown in Table 1. Moreover, the macromolecule fluorescent substances 1-7 were stronger than the macromolecule fluorescent substance 8 as they were shown in Table 2.

[0093] Thermal analysis of the macromolecule fluorescent substances 1-8 was performed using the differential scan calorimetric analysis meter DSC200 made from an example 10 <heat-resistant evaluation by differential scan calorimetric analysis (DSC)> SEIKO electron. The endoergic peak considered that all correspond to softening of a macromolecule was seen. The macromolecule fluorescent substances 1-7 showed the endoergic peak at temperature higher than the macromolecule fluorescent substance 8 as they were shown in Table 2.

[0094]

[Table 1]

	蛍光の量子収率 (任意単位)
有機蛍光材料 1	0. 4 3 7
有機蛍光材料 2	0. 2 7 9

[0095]

[Table 2]

	蛍光の量子収率 (任意単位)	軟化温度 (℃)
高分子蛍光体 1	1. 3 0	6 6. 2
高分子蛍光体 2	1. 7 5	6 5. 4
高分子蛍光体 3	2. 9 6	5 9. 9
高分子蛍光体 4	1. 9 0	3 4. 7
高分子蛍光体 5	1. 1 0	3 1. 8
高分子蛍光体 6	2. 4 0	6 4. 9
高分子蛍光体 7	2. 7 1	3 6. 3
高分子蛍光体 8	1. 0 0	1 4. 5

[0096] By example 11 <creation [of a component], and evaluation> sputtering, the 1-% of the weight dichloroethane solution of Pori (N-vinylcarbazole) was used for the glass substrate which attached the ITO film by the thickness of 40nm, and membranes were formed by the thickness of 60nm with the spin coat. Next, membranes were formed by the thickness of 60nm with the spin coat using the 2-% of the weight mesitylene solution of the giant-molecule fluorescent substance 1 obtained in the example 2. 40nm of tris (eight quinolinol) aluminum was vapor-deposited as an organic layer which moreover contains an electronic transportation ingredient. Finally, on it, as cathode, 100nm (about 200:1-fold [aluminum:Li=] quantitative ratio) of aluminium-lithium alloys was vapor-deposited, and the organic EL device was created. All the degree of vacuums at the time of vacuum evaporation were 1x10 to 5 or less Torrs. When the electrical potential difference of 10V was impressed to this component, EL luminescence which has the same spectrum as the fluorescence of the macromolecule fluorescent substance 1 was observed. If similarly the organic fluorescence ingredient 1 obtained in the example 1 and the macromolecule fluorescent substances 2-7 obtained in the examples 3-8 are used, EL luminescence which has the same spectrum as each fluorescence spectrum will be observed.

[0097]

[Effect of the Invention] Especially the organic fluorescence ingredient and/or macromolecule fluorescent substance of this invention combine the fluorescence of short wavelength, the strong fluorescence of blue - green, and thermal stability, are solvent fusibility, and are excellent as an ingredient for organic EL devices. Moreover, since the luminescence property and thermal resistance which creation was easy and were excellent by the applying method are shown, the organic EL device using this organic fluorescent substance and/or this macromolecule fluorescent substance can be preferably used as equipments, such as a source of sheet-like light as a back light, and a flat-panel display.

[Translation done.]